

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

João Paulo van Tol Amaral Guerra

**ASSOCIAÇÃO ENTRE XANTANA, POLIETILENOIMINA,
DODECIL SULFATO DE SÓDIO E DERIVADOS ANFIFÍLICOS
DOS POLÍMEROS EM SOLUÇÕES AQUOSAS DILUÍDAS**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Química
Orientador: Prof. Dr. Edson Minatti

Florianópolis

2011

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina

G934a Guerra, João Paulo Van Tol Amaral

Associação entre xantana, polietilenoimina,
dodecil sulfato de sódio e derivados anfifílicos dos
polímeros em soluções aquosas diluídas [dissertação]
/ João Paulo van Tol Amaral Guerra; orientador, Edson
Minatti.- Florianópolis, SC, 2011.

96 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências.

1. Química. 2. Polímeros. 3. Polietilenoimina. 4.
Mistura - (Química). I. Minatti, Edson. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

João Paulo van Tol Amaral Guerra

**ASSOCIAÇÃO ENTRE XANTANA, POLIETILENOIMINA,
DODECIL SULFATO DE SÓDIO E DERIVADOS ANFIFÍLICOS
DOS POLÍMEROS EM SOLUÇÕES AQUOSAS DILUÍDAS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 25 de março de 2011.

Prof., Dr. Almir Spinelli,
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof., Dr. Edson Minatti,
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a, Dr.^a Maria Marta de Souza
Sierra,
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof., Dr. Valdir Soldi,
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof., Dr. Nito Angelo Debacher,
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof., Dr. Vanderlei Gageiro
Machado,
Universidade Federal de Santa
Catarina

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof., Dr. Edson Minatti por toda dedicação e conhecimentos transmitidos ao longo do período deste trabalho.

Aos professores da banca examinadora Maria Marta de Souza Sierra, Nito Angelo Debacher, Valdir Soldi e Vanderlei Gageiro Machado.

Aos colegas e amigos dos laboratórios 205 e 305.

Ao pessoal do laboratório LaCBio.

À Gabriela Gava Sonai pela colaboração nos desenhos.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

RESUMO

O foco deste trabalho consistiu na investigação das interações entre o poliânion xantana (XT), o policátion polietilenoimina (PEI) e o surfactante aniônico n-dodecil sulfato de sódio (SDS), além das interações envolvendo derivados anfifílicos de ambos os polímeros (XTm e PEIm). As interações de interesse entre as espécies se dão de duas formas: coacervação complexa e formação de complexos macromoleculares solúveis. A esterificação da XT foi realizada pela introdução de grupos dodecanoilas na cadeia do polissacarídeo. A massa molar aparente, $M_{w,app}$, dos polímeros foi determinada por medidas de espalhamento de luz estático (SLS) a vários ângulos e mostrou que os derivados possuem $M_{w,app}$ maior que os polímeros originais. Medidas de fluorescência do pireno mostraram que a introdução de grupos hidrofóbicos na cadeia dos polímeros lhes confere caráter anfifílico. O diagrama de fases do tipo temperatura-composição para o sistema pseudobinário XT-PEI mostrou uma curva típica de sistemas com temperatura crítica inferior de solução, T_{ci} . Os diagramas de fases para os sistemas pseudoternários mostraram uma região de separação de fases relacionada a dois possíveis tipos de coacervação. Um dos tipos de coacervação é relativo às interações poliânion-policátion, e o segundo tipo é característico das interações policátion-surfactante nos sistemas PEI-SDS e PEIm-SDS. Não foi observada associação do tipo XT-SDS ou XTm-SDS. Também foi evidenciado que a modificação dos polímeros inibe a separação de fases por coacervação numa faixa de concentrações, conforme diminuição das áreas percentuais da zona de coacervação dos diagramas triangulares. As medidas de potencial zeta de misturas homogêneas XT-PEI mostram que o processo de associação entre os polieletrólitos acontece com neutralização gradual de cargas conforme a razão de concentração dos dois polieletrólitos. Ao aproximar o potencial zeta das partículas à neutralidade a coacervação complexa é propiciada. Se, ao contrário, um dos polieletrólitos estiver em excesso há formação de um complexo macromolecular solúvel aniônico ou catiônico. As interações coulômbicas entre as espécies geram um aumento na condutividade elétrica da solução devido à liberação de contra-íons.

Palavras-chave: Xantana. Polietilenoimina. Coacervação.

ABSTRACT

The focus of this study was the evaluation of interactions between the polyanion xanthan (XT), the polycation polyethyleneimine (PEI) and the anionic surfactant sodium n-dodecyl sulfate (SDS), as well as the interactions involving anifilic derivatives of both polymers (XTm and PEIm). The interactions of interest between species are of two types: complex coacervation and formation of soluble macromolecular complexes. XT esterification was accomplished by introduction of dodecanoils groups on the polysaccharide chains. Apparent molar mass, $M_{w,app}$, of the polymers were determined by static light scattering (SLS) experiments at various angles. The derivatives had higher values of $M_{w,app}$ than the original polymers. Measures of pyrene fluorescence showed that the introduction of hydrophobic groups in the polymeric chains gives them amphiphilic character. Temperature-composition phases diagram for pseudobinary system composed by XT-PEI showed a typical curve of systems with lower critical solution temperature. Phases diagrams for pseudoternary systems showed a region of phase separation associated to two possible types of coacervation. One of which is related to polyanion-polycation interactions, and the other refers to polycation-surfactant interactions in PEI-SDS and PEIm-SDS systems. It was not observed XT-SDS or XTm-SDS association. It was also noted that the polymers modification inhibits phase separation by coacervation in a concentration range, as verified by reduction of coacervation zones percentage areas of triangular diagrams. Zeta potential measures of homogeneous XT-PEI mixtures showed that the associative process between polyelectrolytes happens with gradual charge neutralization with the ratio of polyelectrolytes concentration. Approaching the particles zeta potential to neutrality propitiates complex coacervation. If, on the other hand, one of the polyelectrolytes is in excess, formation of anionic or cationic soluble macromolecular complex happens. The coulombic interactions between species originate an increase in the solution electrical conductivity due to counter-ions liberation.

Keywords: Xanthan. Polyethyleneimine. Coacervation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação triangular dos componentes de sistemas de matéria mole	22
Figura 2 – Representação esquemática de três tipos de cadeias poliméricas	24
Figura 3 – Estrutura química da xantana	26
Figura 4 – Estrutura química da polietilenoimina em suas formas linear e ramificada	27
Figura 5 – Representação esquemática de uma molécula de surfactante	29
Figura 6 – Representação esquemática da dependência da concentração de algumas propriedades físicas para soluções de surfactantes	30
Figura 7 – Representação esquemática de uma micela esférica.....	31
Figura 8 – Tensão superficial de soluções de SDS como função da concentração de surfactante em presença de diferentes concentrações de poli(vinil pirrolidona) (PVP)	32
Figura 9 – Etapas das associações polímero-surfactante	33
Figura 10 – Diagramas de fases da temperatura contra composição para os sistemas (A) hexano e nitrobenzeno, e (B) água e trimetilamina.....	35
Figura 11 – Forma do diagrama de fases para sistemas com três componentes	36
Figura 12 – Diagrama de fases para o sistema clorofórmio-água-ácido acético	36
Figura 13 – Influência da temperatura sobre a miscibilidade parcial.....	37
Figura 14 – Diagramas de fases para sistemas com dois pares parcialmente miscíveis	38
Figura 15– Representação esquemática da radiação eletromagnética passando através de uma amostra.....	39
Figura 16 – Espectro de emissão de fluorescência do monômero do pireno em etanol	40

Figura 17 – Representação esquemática da dupla camada elétrica.....	41
Figura 18 – Gráfico de Zimm de ι-carragenana em 0,1 mol.L ⁻¹ de LiCl e 1 g.L ⁻¹ de EDTA	46
Figura 19 – Esquema da síntese da XTm	50
Figura 20 – Mecanismo da esterificação de Steglich.....	56
Figura 21 – Espectros de infravermelho para amostras de XT e XT após reação com excesso de ácido dodecanóico (XTm)	56
Figura 22 – Espectros de UV-Vis para soluções de XT e XT após reação com 0,05 equivalentes de ácido dodecanóico (XTm).....	58
Figura 23 – Gráficos de espalhamento de luz a vários ângulos para soluções de (A) 0,124 mg.mL ⁻¹ de XT em 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl; (B) 0,124 mg.mL ⁻¹ de XTm em 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl; (C) 2,072 mg.mL ⁻¹ de PEI; (D) 2,089 mg.mL ⁻¹ de PEIm.....	60
Figura 24 – pH de soluções de (A) XT e XTm; (B) PEI e PEIm.....	61
Figura 25 – Gráfico da razão das intensidades das bandas I ₁ e I ₃ de emissão de fluorescência do pireno versus concentração de (A) XT e XTm; (B) PEI e PEIm	62
Figura 26 – Gráfico de Stern-Volmer para supressão da banda de emissão de fluorescência I ₁ de pireno por (A) XT e XTm; (B) PEI e PEIm	64
Figura 27 – Esquema proposto para a auto-associação e formação de micelas de XTm em solução aquosa.....	64
Figura 28 – Gráficos de superfície com 100 - %T em 360 nm em função da composição do sistema para seis diferentes temperaturas	66
Figura 29 – Diagrama pseudobinário da temperatura contra a concentração de PEI para 0,08 g.L ⁻¹ e 0,10 g.L ⁻¹ de XT.....	68
Figura 30 – Diagrama pseudoternário de isoterma do equilíbrio de coacervação complexa de soluções aquosas de XT, PEI e SDS.....	70
Figura 31 – Composições do sistema XT-PEI-SDS estudadas por SAXS a 25°C	71

Figura 32 – Gráfico de Kratky do SAXS a partir de misturas de XT, PEI e SDS	72
Figura 33 – Diagrama pseudoternário de isothermas do equilíbrio de coacervação complexa de soluções aquosas de XTm, PEI e SDS.....	73
Figura 34 – Diagrama pseudoternário de isothermas do equilíbrio de coacervação complexa de soluções aquosas de XT, PEIm e SDS.....	74
Figura 35 – Esquema proposto para o processo de coacervação entre XT e PEI em solução aquosa	78
Figura 36 – Espectros de emissão de fluorescência do pireno em soluções XT, PEI e misturas de ambos os polieletrólitos	79
Figura 37 – Gráfico da razão das intensidades das bandas I_1 e I_3 versus concentração de PEI	80
Figura 38 – Condutividade específica de misturas e soma das condutividades específicas dos componentes para sistema (A) XT-PEI; (B) PEI-SDS; (C) XT-SDS.....	81
Figura 39 – Condutividade específica de misturas e soma das condutividades específicas dos componentes para sistema (A) XTm-PEI; (B) XTm-SDS	83
Figura 40 – Condutividade específica de misturas e soma das condutividades específicas dos componentes para sistema (A) XT-PEIm; (B) PEIm-SDS.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de dispersões coloidais.....	23
Tabela 2 – Classificação e exemplos de surfactantes.....	29
Tabela 3 – Principais bandas de IV (cm^{-1}) de XT e XTm.....	57
Tabela 4 – Massa molar e raio de giração aparentes determinados por SLS para XT, XTm, PEI e PEIm.....	60
Tabela 5 – Razão mássica dos polieletrólitos no ponto de coacervação em concentrações baixa e alta de PEI.....	69
Tabela 6 – Áreas percentuais para as regiões dos diagramas pseudoternários para sistemas (A) XT-PEI-SDS, (B) XTm-PEI-SDS e (C) XT-PEIm-SDS. 1 = Região de coacervação; 2 = Região monofásica inferior; 3 = Região monofásica superior.....	76
Tabela 7 – Potencial zeta de misturas homogêneas de XT e PEI.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

XT – Xantana

PEI – Polietilenoimina

SDS – N-Dodecil sulfato de sódio

XTm – XT modificada quimicamente pela introdução de dodecanoilas

PEIm – PEI modificada quimicamente pela introdução de dodecilas

DCC – Díciclo-hexilcarbodiimida

DMAP – 4-N,N-Dimetilaminopiridina

DMSO – Dimetilsulfóxido

DHU – Díciclohexilureia

T – Temperatura absoluta

T – Temperatura em °C

k_B – Constante de Boltzmann

DNA – Ácido desoxirribonucléico

c – Concentração

SLS – Espalhamento de luz estático

K – Constante ótica

R_θ – Razão de Rayleigh

θ – Ângulo de espalhamento

M_w – Massa molar

$M_{w,app}$ – Massa molar aparente

R_g – Raio de giracão

SAXS – Espalhamento de raios-X a baixos ângulos

I – Intensidade de espalhamento

q – Vetor de espalhamento

I_1 – Intensidade de fluorescência do pireno em 372,8 nm

I_3 – Intensidade de fluorescência do pireno em 384,0 nm

T_{ci} – Temperatura crítica inferior de solução

cmc – Concentração micelar crítica

cac – Concentração de agregação crítica

psp – Ponto de saturação do polímero

ζ – Potencial zeta

κ_{esp} – Condutividade específica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 MATÉRIA MOLE	21
1.2 COLÓIDES	22
1.3 POLÍMEROS	23
1.3.1 Polieletrólitos	24
1.3.2 Xantana	25
1.3.3 Polietilenoimina	26
1.4 COMPLEXOS MACROMOLECULARES E COACERVADOS	27
1.5 SURFACTANTES	28
1.5.1 Micelização	30
1.5.2 Interação polímero-surfacante	31
1.6 DIAGRAMAS DE FASES	33
1.6.1 Diagramas de fases líquidas de sistemas binários	34
1.6.2 Diagramas de fases líquidas de sistemas ternários	35
1.7 TÉCNICAS	38
1.7.1 Turbidimetria	38
1.7.2 Fluorescência do estado estacionário do pireno	39
1.7.3 Determinação do potencial zeta	40
1.7.4 Condutividade elétrica	42
1.7.5 Espalhamento de raios-X a baixos ângulos	43
1.7.6 Espalhamento de luz estático	44
2 OBJETIVOS	47
3 PARTE EXPERIMENTAL	49
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	49
3.2 SÍNTESE DO DERIVADO DE XANTANA	49
3.3 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS UTILIZADOS	51
3.3.1 Turbidimetria	51
3.3.2 Medidas de fluorescência	52
3.3.3 Medidas de potencial zeta	52
3.3.4 Medidas de condutividade elétrica	52
3.3.5 Medidas de pH	53
3.3.6 Medidas de SAXS	53
3.3.7 Medidas de SLS	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	55

4.1.1 Síntese da XTm	55
4.1.2 Massas molares aparentes e raios de giração dos polímeros.....	58
4.1.3 Medidas de pH de soluções aquosas dos polímeros.....	60
4.1.4 Fluorescência do pireno em soluções aquosas dos polímeros.....	61
4.2 INTERAÇÕES ENTRE AS ESPÉCIES.....	65
4.2.1 Turbidimetria de soluções aquosas de XT-PEI.....	65
4.2.2 Diagrama temperatura-composição para XT-PEI	67
4.2.3 Diagrama de fases pseudoternário para XT-PEI-SDS	69
4.2.4 SAXS de sistemas XT-PEI-SDS.....	70
4.2.5 Diagrama de fases pseudoternário para XTm-PEI-SDS	73
4.2.6 Diagrama de fases pseudoternário para XT-PEIm-SDS	74
4.2.7 Áreas percentuais das regiões dos diagramas	75
4.2.8 Potencial zeta das partículas em sistemas monofásicos XT-PEI...	76
4.2.9 Fluorescência do pireno em sistemas monofásicos XT-PEI	79
4.2.10 Condutividade elétrica em sistemas com dois componentes	81
 5 CONCLUSÕES.....	 85
 6 REFERÊNCIAS.....	 87

1 INTRODUÇÃO

1.1 MATÉRIA MOLE

O termo matéria mole refere-se a uma ampla classe de materiais cuja característica comum é a de serem compostos por partículas mesoscópicas, em outras palavras, partículas com tamanhos típicos entre 1 nm - 1 μ m, dispersas num solvente cujas moléculas são muito menores em tamanho (dimensões atômicas).¹ Do ponto de vista da energia cinética, a diferença entre matéria “mole” e matéria “dura” pode ser explicada pelo fato de que a energia cinética molecular da primeira é próxima de $k_B T$, enquanto que a da última é muito menor que $k_B T$ em temperatura ambiente.² Lembrando que k_B é a constante de Boltzmann, a matéria mole é composta, então, pelos subtipos de estados físicos facilmente deformáveis por flutuações térmicas.³ Tais materiais têm recebido muita atenção nas últimas décadas resultando num notável aumento na sua importância e aplicabilidade industrial. Polímeros, por exemplo, são materiais muito versáteis devido a suas características de flexibilidade e resistência.

Vários processos físicos ocorrem com a matéria mole em energia próxima a $k_B T$, enquanto que na matéria dura o requerimento energético é muito maior. Esse tipo de matéria com ordenação fraca abrange uma ampla variedade de sistemas, de polímeros a colóides, de cristais líquidos a surfactantes.⁴

As características da matéria mole são oriundas da combinação das propriedades de colóides, polímeros e surfactantes. Como é mostrado na Figura 1, existe uma continuidade de moléculas e sistemas cobrindo os “espaços” entre estes três materiais básicos. O eixo horizontal do triângulo representa a anfifilicidade, enquanto o eixo vertical representa flexibilidade. O esquema deixa claro que a matéria mole pode ser flexível como os polímeros, se auto-associar como os surfactantes e formar dispersões regulares, como nos colóides. Os copolímeros dibloco, por exemplo, possuem características comuns aos polímeros clássicos, mas também propriedades anfifílicas como os surfactantes; já o DNA é um polinucleotídeo com propriedades comuns aos polímeros, mas também com capacidade de orientação, agregação, condensação e segregação, tal como os colóides.

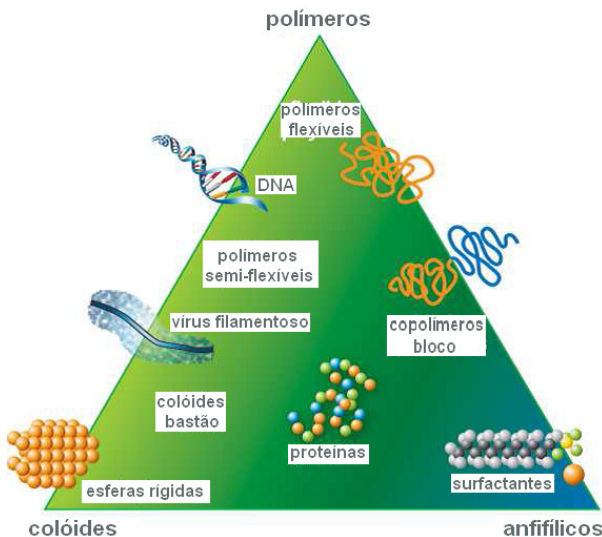


Figura 1 – Representação triangular dos componentes de sistemas de matéria mole⁵

Outros termos utilizados como sinônimos para matéria mole incluem *fluidos complexos* (mesmo que a matéria mole não seja necessariamente fluida), assim como *suspensões coloidais* ou *dispersões coloidais*.⁶

A auto-associação da matéria mole é um pré-requisito fundamental para a vida, uma vez que biólogos e químicos propõem sua origem no aumento espontâneo da complexidade e especificidade moleculares. A habilidade de uma solução se auto-organizar tem sido abordada em muitas arquiteturas sintéticas, propriedades interessantes e aplicações comerciais. Micelas, bicamadas, vesículas e estruturas bicontínuas são alguns exemplos industrialmente relevantes.⁷

1.2 COLÓIDES

Como já foi visto a própria definição de matéria mole confunde-se com a de colóides. Uma distinção mais nítida, entretanto, é necessária, para tornar mais claro o objeto de estudo deste trabalho. É difícil definir o termo de maneira que explique a totalidade em que ele é

empregado. Uma definição bastante empregada diz que um colóide consiste em pelo menos duas fases (fase dispersa e fase dispersante), sendo que uma das fases possui dimensões submicroscópicas, porém maiores que o raio atômico. Em termos quantitativos isto equivale à faixa entre 1 nm e 1 μm .⁸ Em essência, o que torna um colóide especial a ponto de ser um componente específico na Figura 1 é o seu comportamento em relação a forças interparticulares. Uma vez que as partículas são pequenas, estão ao alcance de forças intermoleculares repulsivas (como efeito estérico ou de carga) e atrativas (como forças de van der Waals). Se as forças repulsivas são maiores que as forças atrativas, o colóide é estável. Se, por outro lado, não houver impedimento para as partículas coloidais interagirem, elas podem agregar.^{2,8}

A Tabela 1 mostra os tipos de dispersões coloidais com uma fase dispersa numa fase dispersante.

Tabela 1 – Tipos de dispersões coloidais

Fase dispersa	Fase dispersante	Nome da dispersão
Líquido	Gás	Aerossol líquido
Sólido	Gás	Aerossol sólido
Gás	Líquido	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsão
Sólido	Líquido	Sol
Gás	Sólido	Espuma sólida
Líquido	Sólido	Emulsão sólida
Sólido	Sólido	Suspensão sólida

1.3 POLÍMEROS

Um polímero é uma macromolécula feita a partir da repetição de uma unidade química simples, chamada de unidade monomérica. Em alguns casos esta repetição forma uma cadeia polimérica linear. Em outros casos a cadeia é ramificada ou interconectada podendo formar

uma rede tridimensional.^{9,10} A Figura 2 ilustra estes três tipos de cadeias poliméricas.

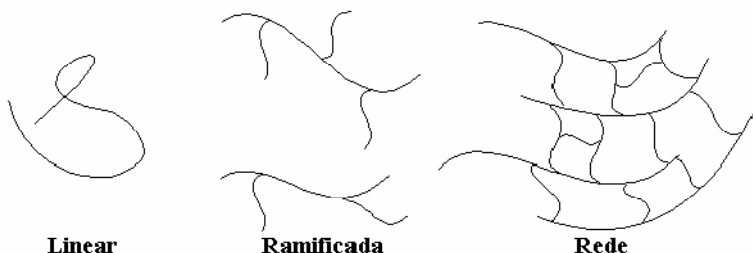


Figura 2 – Representação esquemática de três tipos de cadeias poliméricas

Os polímeros estão presentes em todos os lugares, de materiais naturais como madeira ou leite a materiais sintéticos como plásticos, fibras e géis. Com o avanço tecnológico os materiais poliméricos têm tido sua aplicabilidade demonstrada e ampliada nas mais diversas áreas, da simples manufatura de um telefone a construção de circuitos eletrônicos integrados ou à formulação de novos fármacos por engenharia genética.⁹

A classificação tradicional de estado da matéria – sólido, líquido ou gás – é imprópria para polímeros. É incomum que polímeros comportem-se como líquidos simples como água; normalmente são muito mais viscosos mesmo em solução. No estado sólido, algumas moléculas permanecem amorfas e o polímero nunca cristaliza completamente, pois isso resultaria numa maior ordenação da cadeia polimérica, que acarretaria uma perda entrópica considerável.²

1.3.1 Polieletrólitos

Os polieletrólitos são polímeros possuidores de cargas ou grupos ionizáveis quando dissolvidos em solventes polares. O polieletrólito dissocia-se em um macro-íon e contra-íons em solução aquosa.⁷ O coeficiente de atividade baixo do contra-íon é uma característica típica de um polieletrólito; se a densidade de carga deste for suficientemente alta uma fração de seus contra-íons fica retida na vizinhança ou na superfície do macro-íon.^{11,12} Este efeito, conhecido como condensação de contra-íons, tem como fundo a competição entre o ganho de energia

na interação eletrostática e uma perda de entropia na energia livre. Outra característica típica de polieletrólitos é a expansão da cadeia do poli-íon devido à forte repulsão eletrostática entre segmentos carregados.¹³

Sendo esta classe de polímeros caracterizada pela presença de carga elétrica, derivada da ionização de determinados grupos nas unidades monoméricas, a classificação dos polieletrólitos dá-se com base nesta característica. Se a carga produzida for negativa, o polímero ionizado torna-se um poliânion, ao passo que se a carga produzida for positiva, este se torna um policátion. Há casos em que o polímero produz tanto carga positiva quanto negativa, resultando num polianfótero.^{14,15} Proteínas naturais são bons exemplos de polianfóteros.

As propriedades de soluções de polieletrólitos apresentam notáveis diferenças em relação às soluções de polímeros neutros. A presença de cargas ao longo da cadeia leva a interações intra e intermoleculares que têm grandes consequências para as propriedades dinâmicas e estáticas do sistema. O estudo dessas interações envolvendo polieletrólitos, contra-íons, e co-íons tem atraído muitos pesquisadores, que apresentaram diversos trabalhos teóricos e experimentais nessa área.¹⁶

1.3.2 Xantana

A xantana (XT) é um polissacarídeo aniônico de massa molar elevada produzida pela bactéria *Xanthomonas campestris*. A sua estrutura primária é composta por repetidas unidades pentassacarídicas, formada por duas unidades de glicose e uma ramificação trissacarídica. A cadeia principal é idêntica a da celulose e consiste em β -D-glicoses unidas por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4) com substituintes trissacarídicos em resíduos alternados de glicose. A solubilidade da XT em água deve-se às ramificações que contêm ácidos pirúvico e glucurônico.^{17,18}

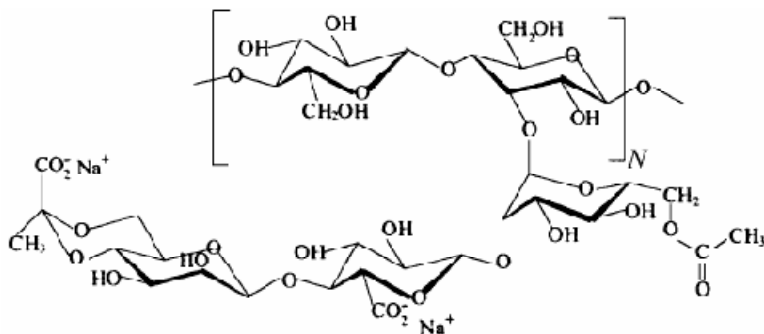


Figura 3 – Estrutura química da xantana

O polímero é recuperado da fermentação por extração líquida. O início de sua comercialização se deu em meados da década de 1960, principalmente devido a suas propriedades reológicas. A XT é utilizada na indústria do petróleo com o objetivo de aumentar a viscosidade de fluidos de perfuração. Também é extensivamente aproveitada nas indústrias farmacêutica e de alimentos, estabilizando emulsões e melhorando texturas. Pesquisas recentes focam em engenharia genética envolvendo a produção de XTs modificadas com propriedades reológicas diversas.¹⁸

Em soluções aquosas na ausência de sal ou com baixa força iônica, a XT passa por uma mudança conformacional induzida pela temperatura. Estudos recentes indicam que uma estrutura helicoidal em baixas temperaturas altera-se para uma forma de espirais estendidas aleatórias em altas temperaturas.^{19,20}

1.3.3 Polietilenoimina

Polietilenoimina, PEI, é um polieletrólito fraco em solução aquosa que existe em duas formas diferentes: linear ou ramificada. A forma ramificada contém três tipos diferentes de grupos aminos: aminos secundárias e terciárias na cadeia principal, e aminos primárias nas ramificações. A proporção de grupos primários, secundários e terciários é de 1:2:1.^{21,22}



Figura 4 – Estrutura química da polietilenoimina em suas formas linear e ramificada

Em pH 10, PEI é praticamente um polímero neutro (grau de dissociação $\approx 0,01$). Em pH 6,6, PEI é um polieletrólito com aproximadamente 20-40% dos grupos aminos protonados. O grau de protonação para as soluções depende da concentração de PEI.²²

A PEI, em sua forma ramificada, tem diversas aplicações industriais sendo utilizado na formulação de espessantes, agentes floculantes e adesivos. Recentemente, pesquisas na área de biotecnologia têm utilizado a PEI em terapia genética para a transfecção e expressão de genes in vitro e in vivo^{23,24} devido à sua capacidade de ligar-se ao DNA por reação de condensação e transportar genes a células com uma toxicidade baixa.

1.4 COMPLEXOS MACROMOLECULARES E COACERVADOS

Quando dois polímeros são misturados em um solvente, a estabilidade do sistema resultante é caracterizada por um estado de equilíbrio de uma ou duas fases. Isto depende principalmente das forças de interação polímero-polímero e polímero-solvente (efeitos entálpicos) e do tamanho e estrutura dos polímeros (efeitos entrópicos).²⁵ Quando se mistura dois polieletrólitos de carga oposta, agregados são formados predominantemente devido atração eletrostática.²⁶ Tais agregados são conhecidos como complexos polieletrólíticos ou complexos macromoleculares e sua estabilidade pode ser influenciada por, além das forças Coulômbicas, interações de hidrogênio e interações hidrofóbicas.

Os complexos macromoleculares podem passar por três processos diferentes: separar-se da solução como líquidos, como sólidos, ou permanecerem solúveis caso mantenham carga suficiente.

A coacervação é o processo em que complexos macromoleculares passam por uma separação em duas fases líquidas imiscíveis: uma fase com o coacervado (rica em macromoléculas) e uma fase diluída. A fase diluída permanece em equilíbrio com a fase do coacervado.^{26,27} Nas últimas décadas, a interação entre macromoléculas em solução tem sido tema de intensa investigação com finalidade de identificar possíveis mecanismos que interpretem auto-associações que levem a uma separação de fases.²⁵⁻³⁶

O processo de coacervação é classificado em simples ou complexo dependendo do número de macromoléculas envolvidas. A coacervação simples se baseia na adição de um soluto que não seja macromolecular, normalmente sal ou álcool, enquanto que a coacervação complexa se baseia em interações associativas entre duas macromoléculas.

Existem diversas aplicações de complexos macromoleculares e o interesse que estes têm alcançado nas últimas décadas é de grande notabilidade. Seja na teoria da origem da vida, ou em trabalhos teóricos que almejam descrever as interações que ocorrem entre proteínas, polissacarídeos, micelas ou outros tipos de macromoléculas, ou ainda em aplicações de interesse biológico para liberação controlada de fármacos, o fato é que ainda há muito a ser pesquisado. Aplicações tecnológicas já existentes englobam os campos de purificação de água, adesivos, revestimentos e biotecnologia. Como exemplo, temos sensores de DNA preparados pela complexação de moléculas alvo de DNA (aniônicas) com polieletrólitos catiônicos sintéticos. Outras potenciais aplicações na biotecnologia referem-se à liberação controlada de fármacos e terapia genética.³⁶

1.5 SURFACTANTES

O termo surfactante tem origem no inglês (*surface active agent*, traduzido como agente tensoativo) e implica em um composto que adsorve em uma superfície ar-água ou óleo-água.^{37,38}

O termo anfifílico é comumente empregado como sinônimo de surfactante. A palavra é derivada do grego e refere-se ao fato de que toda molécula de surfactante consiste de pelo menos duas partes, uma solúvel em um fluido específico e a outra insolúvel.³⁸ Quando o fluido é a água essas partes são chamadas de hidrofílica e hidrofóbica

respectivamente. A parte hidrofílica é referida como cabeça e a parte hidrofóbica como cauda (Figura 5).

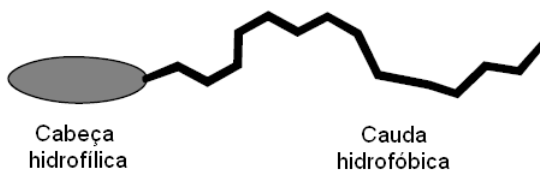


Figura 5 – Representação esquemática de uma molécula de surfactante

Uma das formas de classificação para os surfactantes divide-os em grupos dependendo da natureza da cabeça. A região polar ou hidrofílica da molécula pode ser carregada positiva ou negativamente, de forma que o surfactante seja catiônico ou aniônico, respectivamente, ou pode conter uma cadeia de polioxietileno, como na maioria dos surfactantes não-iônicos. Existem ainda surfactantes zwitteriônicos que contém cargas positiva e negativa na parte hidrofílica.³⁹ A Tabela 2 mostra alguns exemplos dos quatro tipos citados de surfactantes.

Tabela 2 – Classificação e exemplos de surfactantes

Surfactante	Estrutura	Classe
Dodecil sulfato de sódio		Aniônico
Brometo de hexadecil trimetil amônio		Catiônico
Polisorbato 20		Não-iônico
Cocamido propil betaína		Zwitteriônico

Os surfactantes têm exercido impacto em diversos aspectos do cotidiano das pessoas, seja diretamente em detergentes e cosméticos ou indiretamente na produção e processamento de materiais à nossa volta. A área de produtos domésticos é de longe a maior consumidora de surfactantes. Entretanto uma grande quantidade de surfactantes é empregada em inúmeras aplicações não-domésticas. Aplicações nas indústrias têxtil, do petróleo, de tintas, de plásticos, alimentícia e de papel ilustram a importância dos surfactantes.⁴⁰

1.5.1 Micelização

Ao se medir as diferentes propriedades físico-químicas de uma solução aquosa de surfactante, percebem-se algumas peculiaridades, como mostra a Figura 6. Em concentrações baixas, a solução comporta-se de forma similar a de um eletrólito simples. Uma exceção notável é a tensão superficial que decresce rapidamente com o aumento da concentração de surfactante. A partir de uma determinada concentração, característica de cada surfactante, algumas mudanças tornam-se evidentes.

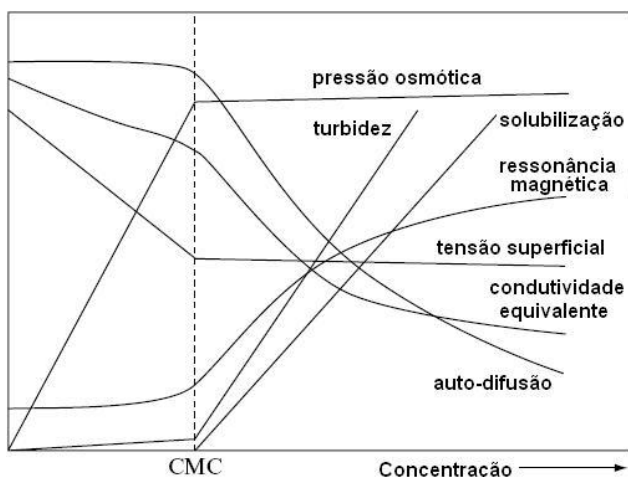


Figura 6 – Representação esquemática da dependência da concentração de algumas propriedades físicas para soluções de surfactantes³⁸

Por exemplo, a tensão superficial, assim como a pressão osmótica, assumem um valor aproximadamente constante, enquanto que a condutividade equivalente começa a diminuir. Essas observações são consistentes com uma mudança na solução contendo moléculas simples de surfactantes para uma situação em que o surfactante encontra-se em um estado auto-associado.³⁸

A natureza hidrofílica-hidrofóbica dos surfactantes leva-os a se auto-associarem numa variedade de estruturas em solução aquosa. Micelas são um dos tipos principais de estrutura formadas pela associação de anfifílicos e podem ser vistas como um processo de segregação de fase em escala nanométrica. Elas consistem de um núcleo de cadeias hidrofóbicas protegidas do contato com a água por um escudo de grupos-cabeça hidrofílicos, como mostra a Figura 7. Micelas podem ser esféricas ou estendidas em forma de bastão ou elipsóide.² A concentração limite de surfactante a partir da qual micelas são detectadas é conhecida como cmc (do inglês *critical micelle concentration*).

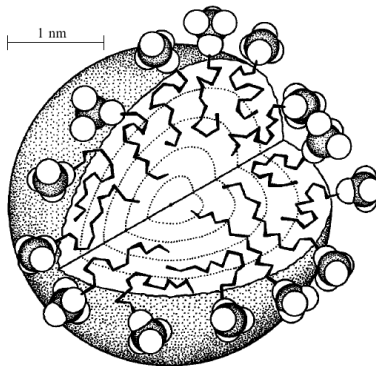


Figura 7 – Representação esquemática de uma micela esférica³⁸

1.5.2 Interação polímero-surfactante

Já foi discutido anteriormente que surfactantes e polímeros têm uma variedade muito ampla de aplicações. Ao analisar a composição

química de alguns produtos comerciais nota-se que na maioria dos casos a formulação consiste de um ou mais polímeros, juntamente com um ou mais surfactantes. Normalmente, eles são empregados para se conseguir diversos efeitos - estabilidade coloidal, emulsificação, floculação, propriedades de estrutura e suspensão, controle reológico - mas em alguns casos um efeito sinérgico é desejado. A presença combinada de polímeros e surfactantes é encontrada em produtos diversos tais como cosméticos, tintas, detergentes, comidas, alimentos, drogas e pesticidas.³⁸

Um dos aspectos mais importantes de um surfactante é sua habilidade de baixar a tensão superficial de uma solução aquosa. Em particular, para um surfactante iônico essa propriedade é modificada pela presença de um polímero na solução. Como mostra a Figura 8, o efeito de um polímero na tensão superficial de uma solução aquosa é diferente para diferentes concentrações de surfactante. Em concentrações baixas, pode existir ou inexistir, dependendo do polímero, um abaixamento da tensão superficial. Entretanto, numa determinada concentração ocorre uma descontinuidade na curva de tensão superficial e um valor aproximadamente constante é obtido. Surge, então, uma faixa de concentrações, proporcional à concentração do polímero, com a tensão superficial constante. Finalmente, aumentando a concentração do surfactante há um decréscimo até o valor obtido na ausência do polímero.³⁸

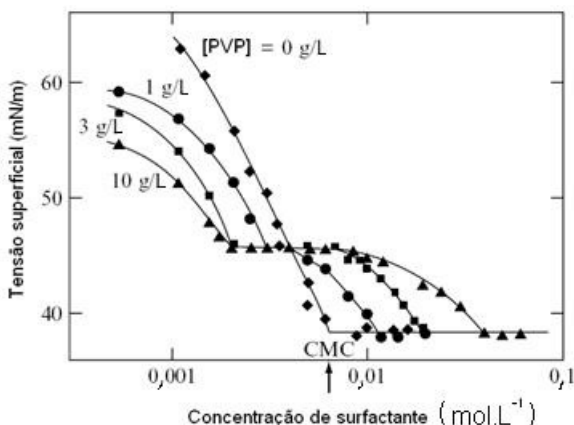


Figura 8 – Tensão superficial de soluções de SDS como função da concentração de surfactante em presença de diferentes concentrações de poli(vinil pirrolidona) (PVP)³⁸

A dependência de concentração da tensão superficial com a presença de um polímero é interpretada pela introdução de dois termos: concentração de agregação crítica (*cac*) e ponto de saturação do polímero (*psp*). Numa determinada concentração de surfactante, *cac*, ocorre o início da associação cooperativa do surfactante com o polímero. Devido a isto não há aumento da atividade do surfactante na superfície e, portanto, não há diminuição da tensão superficial. Conforme se aumenta a concentração do surfactante, o polímero satura-se com o surfactante até o *psp*. Após o *psp* a atividade do surfactante volta a aumentar, abaixando a tensão superficial até um valor constante onde micelas começam a se formar.³⁸ A Figura 9 ilustra as etapas das associações de um surfactante com um polímero.

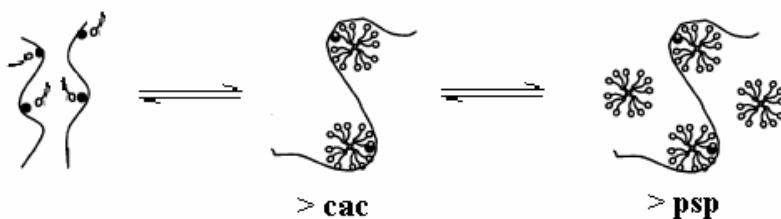


Figura 9 – Etapas das associações polímero-surfactante

1.6 DIAGRAMAS DE FASES

Uma das formas mais compactas de se exibir as mudanças de estado físico que uma substância pura ou uma solução pode ter é por meio do diagrama de fases. A regra de Gibbs mostra as diversas possibilidades de variação dos parâmetros termodinâmicos de um sistema, ao mesmo tempo em que o equilíbrio entre as fases é preservado. A regra das fases de Gibbs é uma relação geral entre variância, F , o número de componentes, C , e o número de fases em equilíbrio, P . Para um sistema de qualquer composição, a regra de Gibbs é:

$$F = C - P + 2$$

(Equação 1)

A variância, F , de um sistema é o número de variáveis intensivas que podem ser independentemente alteradas sem perturbar o número de fases em equilíbrio. Num sistema com um só componente e monofásico ($C = 1$, $P = 1$), a pressão e a temperatura podem ser alteradas, independentemente uma da outra, sem que se modifique o número de fases, e então $F = 2$. O sistema é tido como bivalente por ter dois graus de liberdade.^{41,42}

Quando um componente do sistema é constante, pode-se denominar tal sistema como pseudobinário ou pseudoternário no caso de dois ou três componentes em estudo, respectivamente. Um exemplo claro é o de um sistema pseudobinário contendo dois polímeros hidrossolúveis em solução aquosa.

1.6.1 Diagramas de fases líquidas de sistemas binários

Quando o sistema tem dois componentes, $C = 2$ e $F = 4 - P$. Se a pressão é constante, a variância remanescente é $F' = 3 - P$, que tem um valor máximo de 2. Um dos dois graus de liberdade remanescente é a temperatura, e o outro a composição do sistema. Então, uma forma do diagrama de fases é a de um gráfico das temperaturas e composições, a pressão constante, em que cada fase é estável.⁴¹

A Figura 10 mostra dois exemplos de diagramas de fases para sistemas em que pares de líquidos são parcialmente solúveis, isto é, não se solubilizam mutuamente em todas as proporções, em todas as temperaturas. O diagrama do sistema (A) mostra a existência de uma temperatura crítica superior de solução, T_{cs} . Esta é a temperatura mais elevada em que pode haver separação entre as fases para o sistema (A), e existe porque a energia do movimento de agitação térmica supera qualquer ganho de energia potencial que tenham as moléculas em permanecerem reunidas. No caso do sistema (B), o diagrama mostra haver uma temperatura crítica inferior de solução, T_{ci} , abaixo da qual os líquidos são solúveis em quaisquer proporções e acima da qual formam duas fases. Aqui isto ocorre devido à formação de um complexo fraco entre os dois componentes a baixas temperaturas. Em temperaturas elevadas, o complexo se rompe e os dois componentes não mais se solubilizam completamente.⁴¹

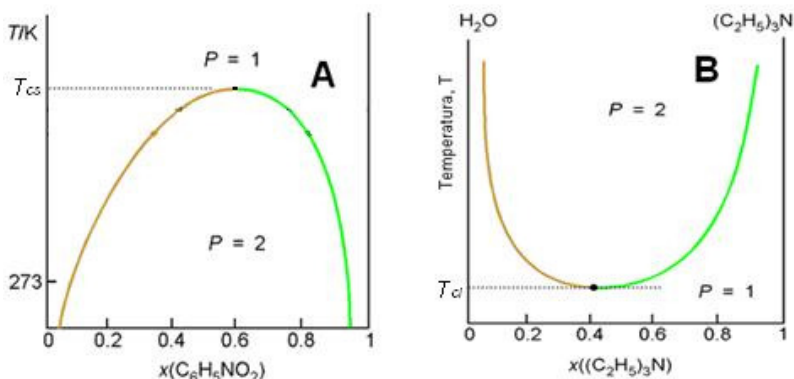


Figura 10 – Diagramas de fases da temperatura contra composição para os sistemas (A) hexano e nitrobenzeno, e (B) água e trimetilamina⁴¹

1.6.2 Diagramas de fases líquidas de sistemas ternários

Quando o sistema tem três componentes, $C = 3$ e $F = 5 - P$. Mantendo-se a pressão e a temperatura constante, a variância se torna $F' = 3 - P$, tendo um valor máximo de 2. Com a pressão e a temperatura fixadas, os dois graus de liberdade remanescentes devem-se a composição do sistema: só é necessário determinar a composição de dois componentes para conhecer a composição do terceiro.⁴²

A representação gráfica mais comum para tais sistemas recorre a um triângulo equilátero. A Figura 11 ilustra o princípio do método. Os pontos A, B, C, nos vértices do triângulo representam 100% de A, 100% de B e 100% de C respectivamente. As linhas paralelas a AB representam as várias porcentagens de C. O ponto P representa um sistema contendo 30% de C. A distância do ponto a um dos lados representa a porcentagem do componente indicado no vértice oposta a este lado. Assim PM representa a porcentagem de C, PN a de A, e PL a de B. A soma dos comprimentos das três perpendiculares é sempre igual à altura do triângulo. Devido a esta propriedade, quaisquer composições do sistema ternário poderão ser representadas por um ponto interno ao triângulo.⁴²

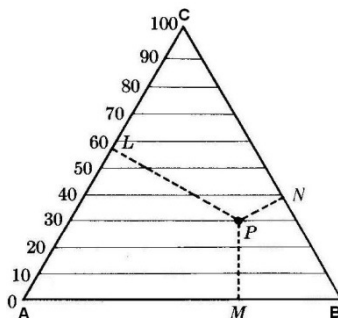


Figura 11 – Forma do diagrama de fases para sistemas com três componentes⁴²

Um dos exemplos mais simples do comportamento de sistemas ternários é oferecido pelo sistema clorofórmio-água-ácido acético. Os pares clorofórmio-ácido acético e água-ácido acético são completamente miscíveis; o clorofórmio e a água não o são.⁴²

Na Figura 12 vemos o esquema do equilíbrio líquido-líquido para este sistema. Nota-se pelas linhas de amarração entre as fases que ao adicionar-se ácido acético ao sistema em c, com as fases a e b em equilíbrio, este tem preferência para entrar na fase rica em água, de forma que a composição do sistema varia ao longo da linha interrompida cC.

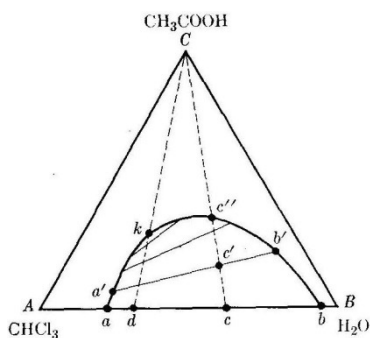


Figura 12 – Diagrama de fases para o sistema clorofórmio-água-ácido acético⁴²

Como as linhas de amarração entre as fases não são paralelas, o *ponto crítico de solubilidade*, em que as duas fases conjugadas possuem

a mesma composição, não se localiza no topo da curva binodal, mas sim no ponto k.⁴²

Se aumentarmos a temperatura, a forma e o tamanho da região bifásica mudam. Um exemplo típico para a mistura em que o aumento de temperatura aumenta a solubilidade mútua é mostrado na Figura 13, que mostra que se a temperatura fosse colocada como uma terceira coordenada, a região bifásica seria delimitada por uma superfície arredondada. Na figura, P é a temperatura crítica superior de solução, T_{cs} , para o sistema binário A-B. A linha PQ une os pontos críticos às várias temperaturas.

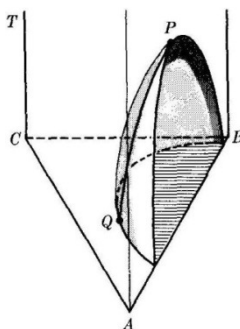


Figura 13 – Influência da temperatura sobre a miscibilidade parcial⁴²

Quando dois pares A-B e B-C são parcialmente miscíveis, a situação se torna mais complexa. As curvas binodais podem apresentar o aspecto da Figura 14(a). A diferentes temperaturas, as duas curvas podem se sobrepor. Se isto acontece de modo que os dois pontos críticos se unam, a região bifásica adquire o aspecto da Figura 14(b). Quando as duas curvas de solubilidade se sobrepõem fora do ponto crítico, os diagramas resultantes têm a forma esquematizada na Figura 14(c). Os pontos interiores ao triângulo abc representam estados do sistema em que coexistem três fases líquidas de composição a, b e c. Tal sistema é isotermicamente invariante.⁴²

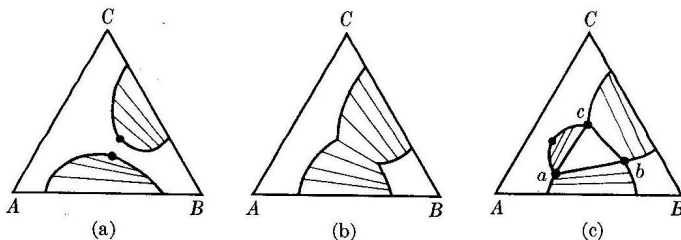


Figura 14 – Diagramas de fases para sistemas com dois pares parcialmente miscíveis⁴²

1.7 TÉCNICAS

1.7.1 Turbidimetria

A turbidimetria é o processo de medir a transmitância de uma solução. A transmitância é a fração de luz incidente em um comprimento de onda específico, que passa por uma amostra de matéria. A medida é feita por um aparelho chamado espectrofotômetro. Passa-se a luz por um filtro que a separa em seus diferentes comprimentos de onda para, depois, passá-la através de uma cubeta contendo a solução. Uma célula fotoelétrica coleta a luz que passa através da cubeta. É obtida então a medida da quantidade de luz absorvida pela solução.

A transmitância baseia-se no princípio de que quando radiação eletromagnética passa por uma solução, em consequência das interações que há entre fótons e átomos ou moléculas absorventes, a intensidade do feixe de luz emergente, I_E , é menor do que a intensidade do feixe de luz incidente, I_0 , num determinado comprimento de onda,⁴³ como mostra a Figura 15.

A transmitância é definida como a razão entre I_0 e I_E , sendo que é freqüentemente expressa em porcentagem:

$$\%T = I_E/I_0 \times 100\% \quad (\text{Equação 2})$$

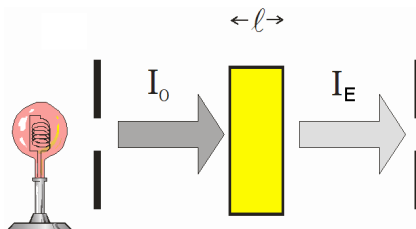


Figura 15– Representação esquemática da radiação eletromagnética passando através de uma amostra

1.7.2 Fluorescência do estado estacionário do pireno

A fluorescência é um processo de fotoluminescência no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética. Durante este processo de absorção de radiação eletromagnética as moléculas são levadas a um estado eletronicamente excitado. Muitas moléculas dissipam este excesso de energia na forma de calor pela colisão com outras moléculas e depois emitem energia como luz num comprimento de onda diferente daquele correspondente à radiação absorvida.⁴⁴ A técnica de espectroscopia de fluorescência tem se mostrado muito versátil para investigar estrutura e propriedades de macromoléculas.

As sondas fluorescentes são amplamente usadas na investigação de ambientes microscópicos. Uma vez que as propriedades fluorescentes do fluoróforo são bastante sensíveis ao microambiente em torno da sonda, muita informação pode ser adquirida em medidas de fluorescência estacionárias.⁴⁵

O pireno tem sido utilizado como sonda fluorescente para examinar as interações entre macromoléculas.^{46,47} É tido como uma sonda fluorescente hidrofóbica com baixa solubilidade em água, seu espectro de fluorescência em baixas concentrações (Figura 16) em soluções homogêneas mostra cinco pontos de máximo cujas intensidades passam por significantes alterações ao passar de solventes polares para apolares.⁴⁸

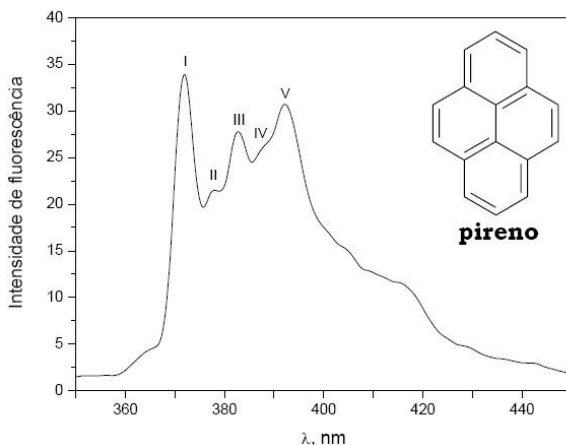


Figura 16 – Espectro de emissão de fluorescência do monômero do pireno em etanol

As mudanças induzidas por polaridade nas propriedades fotofísicas do pireno podem ser avaliadas medindo-se a razão das intensidades de emissão entre as primeira e terceira bandas (I_1/I_3) uma vez que a diminuição da razão I_1/I_3 está normalmente relacionada à presença do pireno em um ambiente hidrofóbico. Isto torna a técnica muito útil para estudar a formação e as propriedades de associações e agregações moleculares.⁴⁷ Esta propriedade tem sido usado de forma freqüente na caracterização de sistemas polímero-surfactante e na determinação de parâmetros como *cmc* e *cac*.^{22,45,47-49}

1.7.3 Determinação do potencial zeta

Um coacervado (dois polieletrólitos complexados por atração eletrostática) pode ser considerado como uma dispersão coloidal liofóbica, sendo assim podemos explicar sua estabilidade (ou ausência desta) pela sua carga elétrica superficial. A fonte mais importante para a estabilidade de dispersões coloidais é a carga elétrica na superfície das partículas. Graças a esta carga, os íons com cargas de sinais opostos

tendem a se agrupar em torno delas e forma-se uma atmosfera iônica. Esta dupla camada elétrica fornece, também, uma explicação para o efeito da adição de eletrólitos na estabilidade de colóides.^{41,50}

A maioria das substâncias adquire uma carga elétrica superficial quando colocadas em contato com um meio polar, através de mecanismos como ionização, adsorção e dissolução de íons.⁵¹ Esta carga superficial influencia a distribuição de íons próximos no meio polar. Íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos à superfície ao passo que íons de mesma carga (co-íons) são repelidos. Este fato, aliado à tendência de mistura por mobilidade térmica, leva à formação de uma dupla camada elétrica constituída por duas partes: uma região interna chamada de camada de Stern, onde os íons estão fortemente ligados, e outra denominada de camada difusa (ou camada de Gouy-Chapman) que se distribui em torno da primeira (Figura 17).

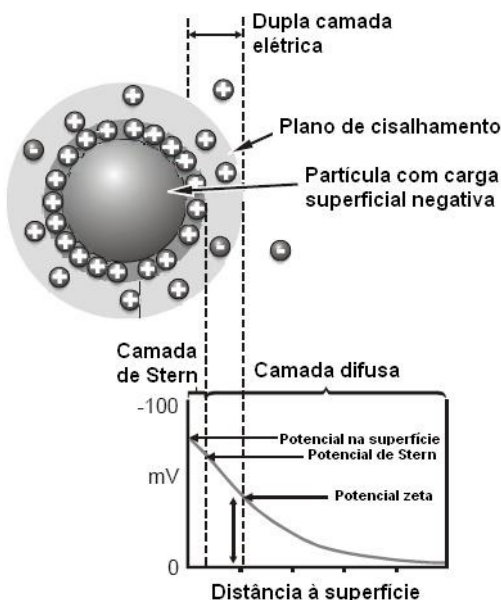


Figura 17 – Representação esquemática da dupla camada elétrica⁵²

Os fenômenos eletrocinéticos têm em comum a característica do movimento relativo entre uma superfície carregada e o volume de solução. Em essência, uma superfície carregada é submetida a uma força

num campo elétrico, e reciprocamente, um campo é induzido pelo movimento relativo de tal superfície.⁵³ Se a superfície se move uma parte desta camada se move como parte da superfície (plano de cisalhamento hidrodinâmico). O potencial neste plano é conhecido como potencial zeta.

A magnitude do potencial zeta fornece uma indicação da estabilidade do sistema coloidal. Se as partículas em suspensão tiverem um potencial zeta bastante positivo ou negativo então elas tenderão a repelir umas às outras impedindo a tendência de floculação.

O potencial zeta de uma suspensão coloidal pode ser medido por eletroforese. O método consiste em aplicar um campo elétrico através da suspensão; partículas eletricamente carregadas são atraídas em direção ao eletrodo de carga oposta. Forças viscosas tendem a se opor a este movimento. Quando é atingido o equilíbrio entre estas duas forças opostas, as partículas movem-se com velocidade constante. Essa velocidade depende da força do campo elétrico, da constante dielétrica do meio, da viscosidade do meio e do potencial zeta.⁵² Esta velocidade é conhecida como mobilidade eletroforética e pode ser obtida pela aplicação da equação de Henry:

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde U_E é a mobilidade eletroforética, ε é a constante dielétrica do meio, ζ é o potencial zeta, $f(ka)$ é a função de Henry e η é a viscosidade do meio.

1.7.4 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica de uma solução está diretamente relacionada à mobilidade das espécies iônicas presentes e, como tal, depende do número destas. Para o caso de eletrólitos fortes, a concentração de íons é proporcional à concentração do eletrólito, em virtude da sua ionização completa. Já para eletrólitos fracos, a concentração de íons em solução depende do grau de ionização (α) do eletrólito.³⁶

Em soluções eletrolíticas a condutividade elétrica é, então, uma importante propriedade, facilmente mensurável, que pode caracterizar tanto a estrutura quanto as interações iônicas em solução. Medidas de

condutividade foram cruciais para estabelecer a teoria de dissociação de Arrhenius e, posteriormente, as teorias de eletrólitos de Debye-Hückel e de condutividade elétrica de Onsager-Fuoss.⁵⁴ Tais teorias têm sido bastante satisfatórias para eletrólitos simples em soluções diluídas, porém, em altas concentrações e com eletrólitos assimétricos contendo íons multivalentes, a concordância experimental é menos satisfatória. Essa discrepância é ainda maior para o caso de soluções contendo polieletrólitos e colóides carregados. Nesses eletrólitos altamente assimétricos, os modelos de interações inter-iônicas ainda estão sob debate.

Além do interesse teórico no comportamento de poli-íons em solução, interações polieletrólito-contraião têm importante papel em sistemas biológicos assim como em aplicações tecnológicas e ambientais, tais como processamento de papel, embalagens, floculantes, formulações de fármacos, membranas, entre outras.⁵⁵

1.7.5 Espalhamento de raios-X a baixos ângulos

A aplicação de espalhamento de raios-X no estudo da matéria mole é bem conhecida há um bom tempo. Incidindo raios-X numa amostra é possível coletar informações a partir do padrão de espalhamento.⁵⁶ Com a técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS, do inglês *small angle X-ray scattering*) determina-se a estrutura de materiais numa escala em torno de 0,5 a 200 nm.⁵⁷ Uma grande vantagem dessa técnica é o fato dela providenciar medições estatisticamente significativas dos volumes totais do material, áreas superficiais e tamanhos dos centros de espalhamento. Pelo método de SAXS, obtém-se informação sobre a estrutura superficial externa do polímero medindo-se a intensidade de espalhamento, $I(q)$, e o vetor de espalhamento, q , definido pela equação:

$$q = 4\pi \sin(\theta/\lambda) \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo 2θ o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda do raio-X. A lei de Guinier estabelece que para um dado padrão de espalhamento, $I(q)$, de um sistema diluído com espalhamento isotrópico o decaimento inicial de espalhamento é aproximadamente:

$$I(q) = I(0)e^{-\frac{4\pi^2}{3}R_g^2 q^2} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde R_g é o raio de giração. Esta aproximação é válida somente para o caso em que $qR_g < 1$ e é amplamente utilizada em SAXS para determinar o raio de giração através de um gráfico $\ln I(q)$ versus q^2 .⁵⁸

Informação acerca do formato de moléculas pode ser obtida num gráfico de Kratky, $I(q) \cdot q^2$ versus q .⁵⁹ Como exemplo, cita-se uma proteína hipotética: o padrão de espalhamento para a proteína nativa na forma globular comporta-se na forma de $I(q) \propto q^{-4}$ em valores altos de q , enquanto que a intensidade para uma molécula em cadeia, como esperado para a proteína desnaturada, é proporcional a q^{-2} na região de valores moderados de q e então varia como q^{-1} na região de q alto. Portanto, o gráfico de Kratky para a forma nativa, globular, tem um pico distinto numa posição dependente do R_g , enquanto que o gráfico para a proteína desnaturada fornece um *plateau* e então aumenta monotonicamente.⁶⁰

1.7.6 Espalhamento de luz estático

Assim como SAXS, a técnica de espalhamento de luz estático (SLS, do inglês *static light scattering*) consiste na interação de radiação com partículas suspensas em um meio incidido. Quando radiação eletromagnética na forma de luz é direcionada para uma solução, os fótons podem ser absorvidos, transmitidos (sem interagir com a solução), re-emitidos como luz de baixa frequência (fluorescência, fosforescência) ou espalhados. Ao incidir numa partícula, parte da radiação é espalhada e a intensidade de espalhamento depende, basicamente, do tamanho da partícula.⁶¹ Isso torna a técnica de SLS muito útil na determinação da massa molar média, M_w , e do raio de giração, R_g , de macromoléculas.

Em 1871 Rayleigh derivou uma equação que mostrou que o espalhamento é inversamente proporcional ao comprimento de onda da luz incidente elevado na quarta potência. Ele demonstrou que as partículas dispersas num meio qualquer atuam como fontes de luz, cuja intensidade por unidade de volume do material espalhante é I_θ , quando observada a uma distância d e a um ângulo θ , em relação ao feixe incidente.^{61,62} O método consiste, então, na medida da intensidade da luz espalhada, I_θ , ao passar por uma solução diluída de polímero. A razão

entre a luz incidente e a luz espalhada é conhecida como razão de Rayleigh, R_θ . Em sistemas diluídos a razão de Rayleigh está relacionada à M_w , concentração, c , e uma constante ótica, K , pela equação:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \quad (\text{Equação 6})$$

Para soluções diluídas de partículas espalhadoras pequenas (com tamanho menor que $\lambda/20$), a razão de Rayleigh pode ser relacionada à massa molar média e ao segundo coeficiente do virial, A_2 ,⁶³ através da equação:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c + \dots \quad (\text{Equação 7})$$

Para macromoléculas, cujo tamanho do novelo é maior do que $\lambda/20$, a intensidade da luz espalhada varia com o ângulo de observação, devido ao espalhamento ocorrer a partir de vários centros de observação.⁶¹ Sendo assim, introduz-se um fator de forma, $P(\theta)$, à equação 8:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{P(\theta)} \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2c + \dots \right) \quad (\text{Equação 8})$$

Sendo que o fator de forma, $P(\theta)$, pode ser correlacionado ao raio de giração, R_g , e ao vetor de espalhamento, q , pela equação:

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{1}{3} R_g^2 q^2 \quad (\text{Equação 9})$$

Lembrando que q :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{Equação 10})$$

Combinando as equações 8, 9 e 10 chega-se à equação de Zimm,^{61,62,63} para a determinação de M_w , R_g e A_2 de polímeros:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \left(1 + \frac{1}{3} R_g^2 q^2 \right) \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2c + \dots \right) \quad (\text{Equação 11})$$

Através do gráfico de Zimm, Kc/R_θ versus $\sin^2(\theta/2)+k$, (k é uma constante arbitrária para ajustar as distâncias das curvas) é possível obter os três parâmetros citados anteriormente. O gráfico consiste em duas extrapolações simultâneas, mantendo ângulo constante enquanto varia-se a concentração e mantendo concentração constante enquanto varia-se o ângulo, conforme mostrado na Figura 18:

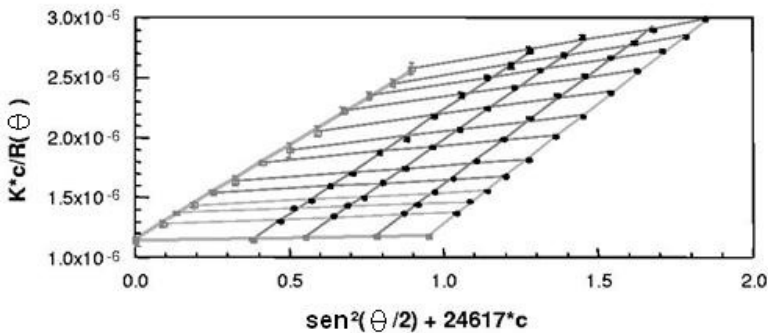


Figura 18 – Gráfico de Zimm de t-carragenana em 0,1 mol.L⁻¹ de LiCl e 1 g.L⁻¹ de EDTA⁶⁴

Do gráfico de Zimm obtemos:

$$\text{Intercepto} = 1/M_w \quad (\text{Equação 12})$$

$$\text{Coef. angular da curva } c \ (c \rightarrow 0) = 1 + \frac{1}{3}R_g^2 \quad (\text{Equação 13})$$

$$\text{Coef. angular da curva } \theta \ (\theta \rightarrow 0) = 2A_2 \quad (\text{Equação 14})$$

2 OBJETIVOS

O interesse que coacervados têm despertado nas últimas décadas é de grande notabilidade. Seja na teoria da origem da vida, ou em trabalhos teóricos que almejam descrever as interações que ocorrem entre proteínas, polissacarídeos, micelas ou outros tipos de macromoléculas, ou ainda em aplicações de interesse biológico para liberação controlada de fármacos, o fato é que ainda há muito a ser pesquisado.

O objetivo principal deste trabalho é o de investigar os processos associativos entre xantana e polietilenoimina em solução aquosa, além das interações envolvendo n-dodecil sulfato de sódio, e derivados de ambos os polímeros.

Sendo assim, os objetivos específicos do trabalho são distribuem-se da seguinte forma:

- Obter a forma hidrofobicamente modificada do polissacarídeo XT por esterificação e introdução de grupos dodecanoilas em sua estrutura;
- Investigar o comportamento de XT, PEI e suas formas modificadas em solução aquosa usando pireno como sonda fluorescente;
- Avaliar a coacervação complexa XT-PEI por meio de turbidimetria e diagramas de fases do tipo temperatura-composição;
- Avaliar a coacervação complexa em sistemas compostos por XT ou XT_m, PEI ou PEI_m e SDS por meio de diagramas de fases triangulares;
- Avaliar misturas homogêneas de XT e PEI por meio de medidas de potencial zeta das partículas e fluorescência do estado estacionário do pireno para comprovar a existência de complexos macromoleculares solúveis em meio aquoso;
- Utilizar medidas de condutividade elétrica de soluções contendo misturas binárias das espécies para avaliar interações coulômbicas decorrentes das interações no processo de coacervação complexa ou formação de complexos macromoleculares solúveis.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

O biopolímero XT é de procedência da Sigma e passou por um processo de purificação para realizar as medidas turbidimétricas. Foi seguido o método usual para purificação de polieletrólitos.¹⁴ Inicialmente, foi preparada uma solução aquosa da XT com concentração 1 g.L^{-1} e deixada sob agitação magnética suave por 12 horas. A seguir, foi feita filtração para retirar sólidos em suspensão. Foram utilizados filtros de acetato de celulose com porosidade decrescente ($8 \mu\text{m}$ e $0,8 \mu\text{m}$). Ao filtrado foi adicionado excesso de NaCl (100 g L^{-1}) sob agitação magnética e, então, adicionou-se etanol na proporção volumétrica 1:1 para efetuar troca de contraíons divalentes (Ca^{2+}), obtendo-se o polímero na forma de sal de sódio, totalmente insolúvel em água nestas condições. Em seguida, o precipitado foi filtrado em funil de vidro sinterizado e solubilizou-se novamente a XT para uma segunda precipitação como descrito anteriormente. Então lavou-se a XT com misturas de etanol/ H_2O e etanol puro (70:30, 80:20, 90:10 e 100:00 v/v). Por último, o material foi colocado num dessecador para evaporação do solvente.

Para o preparo da XTm foram utilizados ácido dodecanóico, dicitclohexilcarbodiimida (DCC) e 4-N,N-dimetilaminopiridina (DMAP) de procedência da Sigma.

O polímero PEI, na forma ramificada e de massa molar média igual a 25000 g.mol^{-1} , de procedência da Aldrich. Foi utilizada a forma hidrofobicamente modificada, PEIm, com alquilação de 10% de grupos dodecila na estrutura molecular, preparada previamente pela reação com brometo de dodecila em álcool t-butilico/carbonato de potássio.⁶⁵

O SDS é de procedência da Sigma, com pureza de 99%. Foi utilizado sem purificação prévia.

3.2 SÍNTESE DO DERIVADO DE XANTANA

A esterificação da XT foi realizada em meio heterogêneo, pela reação com ácido dodecanóico, DCC e DMAP em DMSO. Foram realizadas duas sínteses: uma para a obtenção da XT com grupos

dodecanoilas substituindo 100% dos grupos OH e outra com substituição de 5%. A Figura 19 mostra um esquema da reação envolvida, com substituição hipotética em uma das onze hidroxilas disponíveis na estrutura da XT:

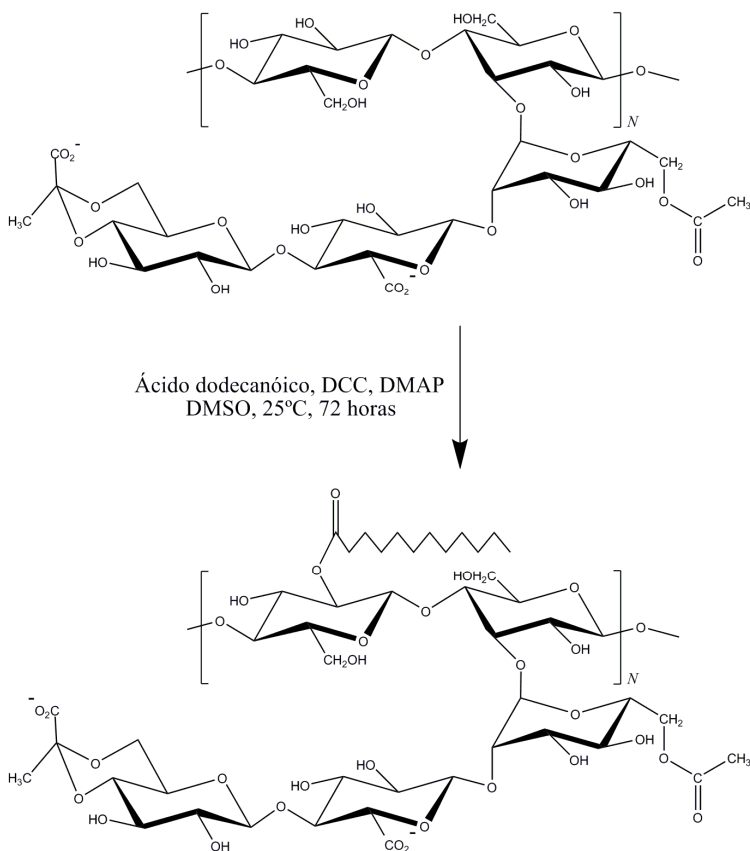


Figura 19 – Esquema da síntese da XTm

Uma suspensão com 100 mg de XT ($1,07 \times 10^{-4}$ mol de monômero) foi preparada em 30 mL de DMSO com agitação magnética constante por 24 h a temperatura ambiente para intumescer as partículas do polissacarídeo. Em seguida, adicionou-se ácido dodecanóico nas

seguintes quantidades: 2 equivalentes por OH da XT (excesso de reagente, 100% de substituição) e 0,05 equivalentes por OH da XT (5% de substituição). A reação foi realizada na presença dos catalisadores DCC e DMAP a temperatura ambiente e sob agitação magnética constante durante 72 horas.

A purificação posterior dos produtos consistiu em diálise, liofilização e secagem em dessecador a vácuo. Os derivados tiveram seus grupos funcionais caracterizados por espectrofotometria no IV.

3.3 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS UTILIZADOS

3.3.1 Turbidimetria

As medidas de turbidimetria para sistemas XT-PEI foram realizadas em um espectrofotômetro UV/Visível de arranjo de diodo da Hewlett Packard, modelo 845A, acoplado a um banho de água termostatizado Micro Química MQBTC 99-29. Foram preparadas soluções estoques de XT em concentrações na faixa de $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ a $0,10 \text{ g.L}^{-1}$. Estas soluções de XT foram então utilizadas para solubilizar uma quantidade de PEI e, então, por diluição preparar misturas XT-PEI com concentração de PEI entre $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ e 10 g.L^{-1} . Para cada sistema XT-PEI mediu-se a transmitância da solução numa cubeta de quartzo como função do comprimento de onda, tendo como parâmetro uma transmitância de 65% em 360 nm para caracterizar a coacervação. O procedimento foi realizado numa faixa de temperaturas de 5°C a 95°C .

As medidas de turbidimetria para sistemas XT-PEI-SDS, XTm-PEI-SDS e XT-PEIm-SDS foram realizadas em um espectrofotômetro UV/Visível da Molecular Devices, modelo Spectra Max Plus 384, com controle de temperatura. Foram preparadas soluções estoques de cada componente: $0,15 \text{ g.L}^{-1}$ de XT e XTm, 5 g.L^{-1} de PEI e PEIm e $5,77 \text{ g.L}^{-1}$ de SDS. Estas soluções foram misturadas em diversas proporções, de forma a cobrir as diversas regiões do diagrama ternário, em uma microplaca com 96 poços de capacidade de 2 mL cada. Para estes sistemas mediu-se a transmitância em 360 nm numa microplaca com 96 poços de capacidade de 300 μL cada. No caso do estudo da força iônica, foi utilizada uma solução salina para preparar as soluções estoque. Para os sistemas pseudoternários foi utilizado o mesmo critério descrito

anteriormente para caracterizar a coacervação dos sistemas. O procedimento foi realizado numa faixa de temperaturas de 25°C a 45°C.

3.3.2 Medidas de fluorescência

Os espectros de fluorescência estacionária do pireno foram determinados em um espectrofluorímetro Hitachi F-4500 equipado com uma cela de quartzo de 10 milímetros termostatizada a 25,0 °C sob agitação magnética. As fendas de excitação e emissão do monocromador foram ajustadas para 2,5 nm. As amostras foram excitadas em 336 nm e os espectros de emissão foram corridos de 360 a 500 nm. A razão I_1/I_3 foi estimada analisando a relação da intensidade máxima do pico em 372,8 nm (I_1) e 384,0 nm (I_3). As medidas foram realizadas utilizando solução estoque de pireno na concentração de 10^{-6} mol.L⁻¹. Para certificar-se de que os dados experimentais foram determinados em uma situação de equilíbrio do sistema, todas as soluções poliméricas foram preparadas rotineiramente com agitação magnética suave por 12 horas.

3.3.3 Medidas de potencial zeta

Os potenciais zeta de amostras contendo misturas de PEI e XT com concentrações referentes à condição monofásica do sistema foram medidos por anemometria laser Doppler com um NanoZetasizer da Malvern Instruments, com detector de espalhamento em 173° e comprimento do laser de 633 nm. Os experimentos foram realizados em duplicata.

3.3.4 Medidas de condutividade elétrica

As medidas de condutividade foram realizadas a $25,0 \pm 0,1$ °C usando um condutivímetro modelo 170 da ATI-ORION, com o auxílio de uma bureta semi-automática da Metrohm Herisau tipo Multi-Bürette, modelo E-485 com capacidade para 20,0 mL.

3.3.5 Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro Beckman modelo ϕ 71, equipado com um eletrodo de vidro combinado em temperatura ambiente.

3.3.6 Medidas de SAXS

As medidas de espalhamento de raio-X a baixos ângulos foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas-SP, Brasil. A cela usada para as medidas foi planejada especialmente para conter amostras líquidas em um ambiente selado (espessura de 1 mm) com janelas finas e paralelas de mica (30 μm). O suporte da amostra é diretamente inserido no caminho do feixe de raio-X incidente no vácuo, e envolto por uma câmara termicamente controlada, garantindo ruído de fundo baixo e uma correção confiável dos dados. As medidas foram conduzidas a 25°C. A faixa de vetores de espalhamento medida foi $0,059 \text{ nm}^{-1} < q < 1,12 \text{ nm}^{-1}$.

3.3.7 Medidas de SLS

As medidas de espalhamento de luz estático foram realizadas no espectrômetro de espalhamento de luz BI-MwA da Brookhaven Instruments Corporation, com laser de 620 nm. A intensidade de espalhamento de soluções de PEI e XT foi analisada nos ângulos de 35, 50, 75, 90, 105, 130 e 145°. Cada amostra foi injetada no espectrômetro após eliminação de material em suspensão e/ou agregados de grande dimensão pelo uso de filtro de acetato de celulose com porosidade de 8 μm , uma vez que é de conhecimento que o detector de espalhamento de luz é particularmente sensível à presença de agregados.^{63,66,67}

O incremento do índice de refração (dn/dc) dos polímeros foi determinado em um refratômetro diferencial BI-DNDC da Brookhaven Instruments Corporation, com um software DNDCW WindowsTM, com laser de 620 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

Esta seção do trabalho destina-se ao estudo das propriedades dos polímeros XT, PEI, bem como suas formas hidrofobicamente modificadas. Tal zelo é necessário, para ser possível, posteriormente, focar na interação entre os polímeros e, também, a interação envolvendo n-dodecil sulfato de sódio, um surfactante com ampla literatura disponível.

4.1.1 Síntese da XT_m

Do ponto de vista químico, os grupos funcionais OH presentes na XT representam uma possibilidade de modificação por reações químicas e permitem a obtenção de derivados com propriedades físico-químicas diferenciadas. Neste trabalho foi utilizado o método de Steglich para a esterificação do polissacarídeo XT pela substituição de hidroxilas por dodecanoilas.

A esterificação de Steglich é uma reação branda que consiste em utilizar DCC como reagente de acoplamento e DMAP como catalisador. Além do éster final é obtido também o subproduto diciclo-hexiluréia (DHU).^{68,69} Foram realizadas reações de esterificação com 0,05; 0,1; 0,3 e 2 equivalentes de ácido dodecanóico por hidroxila do monômero de XT. A Figura 20 ilustra o mecanismo envolvido na esterificação.

Na primeira etapa o ácido dodecanóico reage com o DCC para formar um intermediário O-acil isoureia, com reatividade similar à do anidrido do ácido dodecanóico e, portanto, mais reativo que o reagente de partida. Dependendo da velocidade da reação, uma reação paralela pode ocorrer na forma de um rearranjo 1,3 do intermediário O-acil isouréia a um N-acil uréia que não prossegue reagindo com o álcool. O DMAP é adicionado na segunda etapa tanto como catalisador como para impedir essa reação paralela que poderia comprometer o rendimento da esterificação e a purificação do produto final. Neste caso, o DMAP atua como um reagente de transferência de dodecanoila, e é nesta etapa que os grupos hidroxilas da XT atacam o intermediário para a formação da XT dodecanoilada.⁶⁸

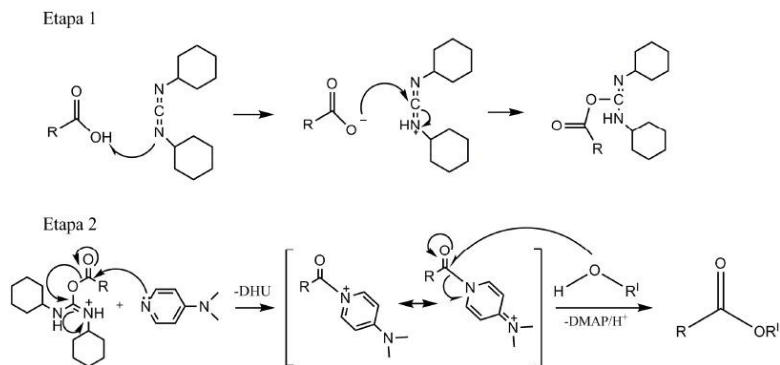


Figura 20 – Mecanismo da esterificação de Steglich

Este método de esterificação apresenta a vantagem de envolver reagentes e produtos elimináveis por diálise (DCC, DMAP, DHU), o que facilitou a obtenção do produto final purificado.

O produto obtido pela reação de 2 equivalentes de ácido dodecanóico por hidroxila de XT foi caracterizado por espectrofotometria de IV, como mostrado na Figura 21.

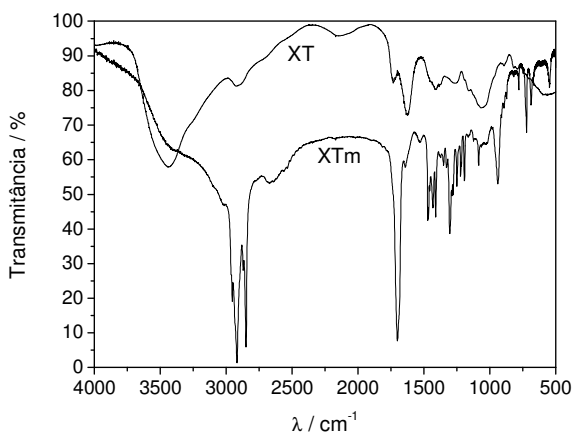


Figura 21 – Espectros de infravermelho para amostras de XT e XT após reação com excesso de ácido dodecanóico (XTm)

Os dados dos espectros de IV estão resumidos na Tabela 3. Ficou evidenciado que a reação de Steglich com 2 equivalentes de ácido dodecanóico para cada OH presente na XT leva à esterificação quase completa, como notado pela atenuação da banda de OH; apenas um ombro suave permaneceu no espectro da XTm. Outras evidências de que a reação levou ao produto esperado foi o aumento nas intensidades das bandas de estiramentos vistas no espectro de XTm referentes a CH_2 em 2920 cm^{-1} e a C=O do éster em 1702 cm^{-1} .

Tabela 3 – Principais bandas de IV (cm^{-1}) de XT e XTm

	OH	CH_2	CO
XT	3383	2911	1728
XTm	3438	2920	1702

Não foi possível caracterizar o produto obtido pela reação com 0,05 equivalentes de ácido dodecanóico, uma vez que o espectro de IV deste não mostrou diferenças significativas em relação ao espectro de XT. Existem várias razões para isto ter acontecido, mesmo que a reação tenha ocorrido, dentre as quais se pode citar a razão entre as massas das amostras e das pastilhas de KBr como uma das prováveis causas que podem acarretar dificuldades para observar diferenças entre dois espectros,⁷⁰ sendo um deles de um polímero com apenas 5% de substituição em relação ao outro.

Como alternativa, foi utilizada a espectrofotometria no UV/Vis para comprovar a formação do derivado com 5% de substituição teórica após reação da XT com 0,05 equivalentes de ácido dodecanóico. Como é possível perceber na Figura 22, o produto obtido após a reação da XT com 0,05 equivalentes de ácido dodecanóico apresenta uma banda característica em 279,3 nm. O cromóforo mais provável de absorver nesta região, desconsiderando efeitos de conjugação e que esteja presente na estrutura da XT ou de seu derivado, é o C=O ,^{71,72} comprovando a formação de um derivado éster da XT, pela introdução de dodecanoilas na cadeia do polissacarídeo.

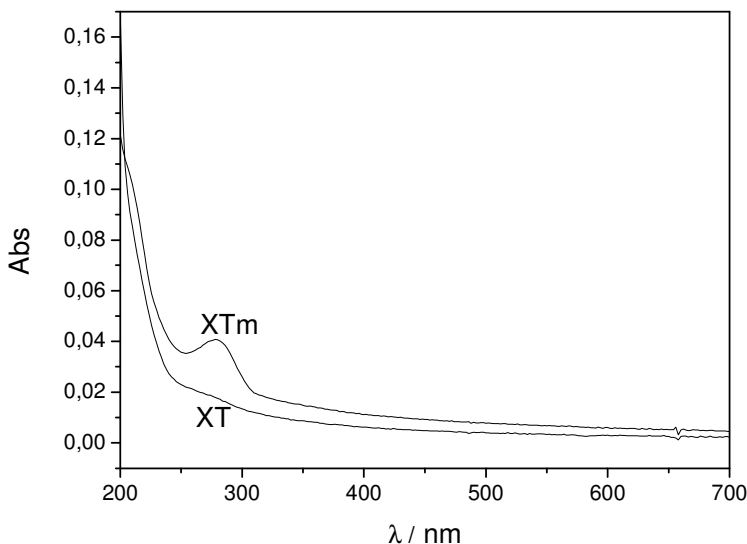


Figura 22 – Espectros de UV-Vis para soluções de XT e XT após reação com 0,05 equivalentes de ácido dodecanóico (XTm)

Os derivados de XT preparados pela reação com 0,1; 0,3 e 2 equivalentes de ácido dodecanóico mostraram baixa solubilidade em água, assim, todos os dados de XTm apresentados a seguir neste trabalho são relacionados à XT com grau de esterificação em torno de 5% preparada pela reação com 0,05 equivalentes de ácido dodecanóico.

4.1.2 Massas molares aparentes e raios de giração dos polímeros

Com o intuito de investigar propriedades moleculares de XT, PEI e seus derivados em solução aquosa, medidas de SLS foram realizadas para obter as massas molares dos polímeros e suas dimensões. Como resultado de um experimento padrão de SLS, composto por medidas de concentrações variadas de soluções poliméricas a diferentes ângulos, são obtidos a massa molar, M_w , o segundo coeficiente do virial, A_2 e o raio de giração, R_g , pela dupla extrapolação para diluição infinita ($C = 0$) e

ângulo zero ($\theta = 0$). No presente trabalho, foi realizada apenas a extrapolação para ângulo zero de medidas em diferentes ângulos da mesma solução. A Figura 23 mostra os resultados experimentais dessa metodologia que possibilita a determinação da massa molar aparente, $M_{w,app}$, e do raio de giração do analito.

No preparo das soluções de XT e XTm foi utilizada uma solução estoque de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl com o objetivo de aumentar a polarizabilidade do polímero, tendo em vista o seu caráter fortemente aniônico. Na ausência de sal, as moléculas dos polímeros ficam estendidas devido à repulsão eletrônica, o que diminui a intensidade de espalhamento. Este estratagema não foi necessário nas medidas de PEI e PEIm pelo fato destes polímeros terem um caráter iônico mais fraco.

Pela aplicação das equações 11 e 12 calcula-se $M_{w,app}$ e R_g para cada espécie. A Tabela 4 resume estes dois parâmetros. Os dados mostram que $M_{w,app}$ dos derivados é maior em relação ao respectivo polímero de partida. O resultado era esperado, uma vez que a modificação consiste na inserção de uma cadeia alquílica de doze carbonos na cadeia do polímero. A massa molar obtida é apenas aparente, o quê explica a diferença entre os valores da literatura de massa molar real de XT e PEI, ($8 \times 10^{-5} \text{ g.mol}^{-1}$ e $1,54 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$, respectivamente)^{73,74}. Então a $M_{w,app}$ é uma aproximação, servindo apenas para efeito comparativo entre os dados da Tabela 4. A falta de linearidade dos pontos talvez seja uma consequência da polidispersidade das amostras, isto é, a larga distribuição nas massas molares das amostras.

Com relação ao R_g das espécies percebe-se um comportamento distinto em relação às modificações de XT e PEI. A presença de grupo dodecanoil na estrutura da XT faz com que o polissacarídeo apresente-se em solução aquosa numa forma mais expandida, de forma oposta ao PEI que fica menos expandido na forma hidrofobicamente modificada.

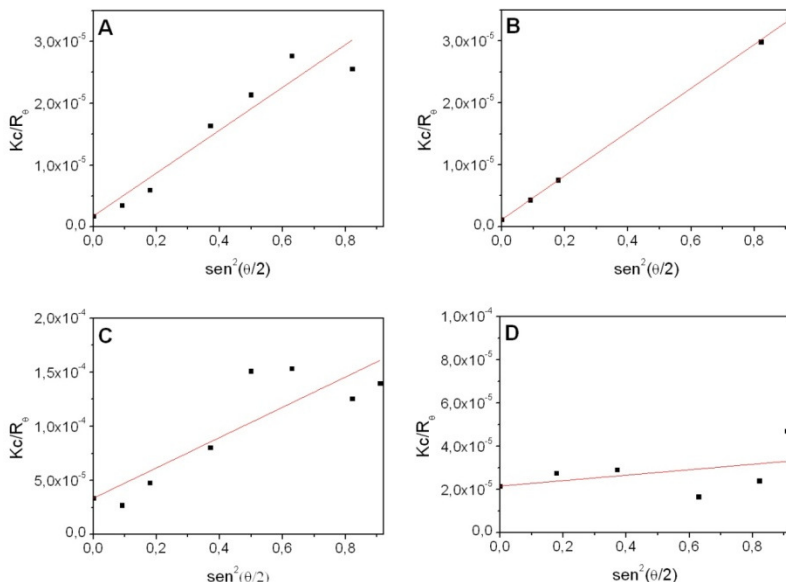


Figura 23 – Gráficos de espalhamento de luz a vários ângulos para soluções de (A) 0,124 mg.mL⁻¹ de XT em 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl; (B) 0,124 mg.mL⁻¹ de XTm em 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl; (C) 2,072 mg.mL⁻¹ de PEI; (D) 2,089 mg.mL⁻¹ de PEIm

Tabela 4 – Massa molar e raio de giração aparentes determinados por SLS para XT, XTm, PEI e PEIm

	XT	XTm	PEI	PEIm
$M_{W,app}$, g.mol ⁻¹	$5,6 \times 10^5$	$8,4 \times 10^5$	$3,0 \times 10^4$	$4,6 \times 10^4$
R_g , nm	291	359	135	50

4.1.3 Medidas de pH de soluções aquosas dos polímeros

A XT é um polissacarídeo comercializado na forma de sal, no presente trabalho um sal de sódio com alguns traços de cálcio eliminados no processo de purificação. Na Figura 24(A) está ilustrado o comportamento do pH em soluções aquosas de XT e XTm. Como era de se esperar, a acidez de soluções dos polímeros fica bastante próxima da acidez da água utilizada, $\approx 5,9$. Porém deve-se salientar que o fato do

produto de esterificação ser levemente mais ácido serve como evidência para a efetivação desta. O éster do derivado é passível de reação de hidrólise e formação de ácido carboxílico. A reação é lenta na ausência de catalisador,^{75,76} mas, como é observado, influencia na estabilidade do derivado. Uma vez que o pH das soluções do derivado estão relativamente próximas da neutralidade, a hidrólise não chega a comprometer os dados deste trabalho, porém deve ser lembrada.

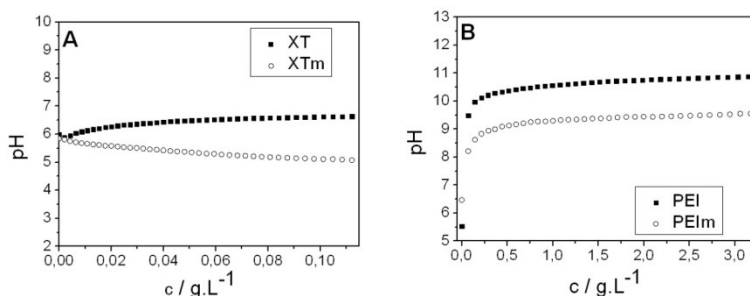


Figura 24 – pH de soluções de (A) XT e XTm; (B) PEI e PEIm

Muito mais crítica é a alquilação da PEI, já que a alquilação se dá no próprio grupo que define sua característica de polieletrólito. A introdução de uma cadeia alquílica na cadeia polimérica é feita pela formação de ligação covalente no grupo amina, convertendo uma amina primária a uma secundária, reduzindo, assim, sua basicidade. Isso é mostrado na Figura 24(B); PEIm é menos básica que PEI.

4.1.4 Fluorescência do pireno em soluções aquosas dos polímeros

O pireno é uma molécula hidrofóbica com solubilidade baixa em água, assim espera-se que ele aloje-se preferencialmente nos domínios hidrofóbicos dos polímeros, do que no seio da solução.⁷⁷ No espectro de emissão de fluorescência do pireno a intensidade relativa dos picos é fortemente dependente da polaridade do microambiente ao qual o pireno está envolvido. A razão I_1/I_3 varia de acordo com a polaridade do meio, variando de valores em torno de 1,8 para solventes polares até 0,6 em solventes apolares,²¹ sendo assim é possível usar este parâmetro para

confirmar ou não a modificação hidrofóbica dos polímeros. Os perfis das razões I_1/I_3 dos espectros de emissão de fluorescência do pireno versus a concentração dos polímeros estão apresentados na Figura 25.

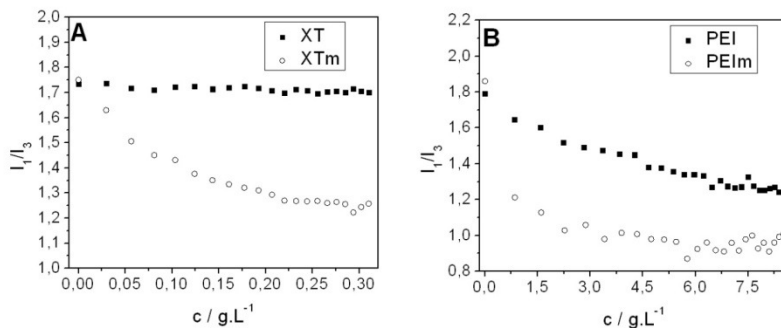


Figura 25 – Gráfico da razão das intensidades das bandas I_1 e I_3 de emissão de fluorescência do pireno versus concentração de (A) XT e XTm; (B) PEI e PEIm

Na Figura 25(A) observa-se que, enquanto, para a XT, a razão I_1/I_3 permanece constante em todo intervalo de concentrações, para a XTm há um decréscimo dos valores com o aumento da quantidade do polissacarídeo. Estes dados são consistentes com a introdução de grupos dodecanoilas e características anfifílicas que podem levar à formação de micelas poliméricas em solução aquosa.⁷⁸⁻⁸⁰ A diminuição da razão I_1/I_3 mostra que o pireno situa-se em um microambiente mais apolar na solução de XTm do que na de XT, possivelmente devido à formação de agregados moleculares, neste caso micelas poliméricas.

A Figura 25(B) mostra que tanto soluções de PEI quanto de PEIm apresentam interações intermoleculares com formação de agregados apolares, evidenciado pela diminuição da razão I_1/I_3 em ambos os casos. A formação de micelas poliméricas de PEIm, de forma semelhante à XTm, explica os valores menores em relação ao PEI. A diminuição da razão I_1/I_3 em soluções de PEI, entretanto deve-se provavelmente a uma interação hidrofóbica entre moléculas do polímero, que sobrepuja a interação eletrostática repulsiva do polieletrólito fraco e envolve o pireno nos sítios hidrofóbicos do polímero.

Foi observado que com o aumento da concentração dos polímeros a intensidade de emissão de fluorescência do pireno diminuiu regularmente devido ao efeito de supressão do ambiente molecular polimérico nas características de emissão do pireno. Este efeito de supressão pode ser produzido por uma grande variedade de interações

moleculares, incluindo reações no estado excitado, rearranjo molecular, transferência de energia, formação de complexos no estado relaxado, e supressão colisional.^{44,81} A supressão colisional acontece quando o fluoróforo é desativado pelo contato com outra molécula em solução, saindo do estado excitado. Isto faz com que menos moléculas excitadas fluoescam, diminuindo a intensidade de fluoescência. A magnitude do efeito de supressão colisional pode ser avaliado pela equação de Stern-Volmer:

$$F_0/F = 1 + K_{SV}c_{polímero} \quad (\text{Equação 15})$$

Onde, F_0 corresponde ao valor máximo de I_1 do pireno e F é o valor de I_1 na presença de polímero na concentração $c_{polímero}$. K_{SV} corresponde à inclinação do gráfico de Stern-Volmer de F/F_0 versus $c_{polímero}$ e pode ser considerado um indicativo do efeito da supressão colisional, de forma que valores muito altos de K_{SV} indicam um número grande de colisões. Um bom ajuste linear do gráfico indica que o efeito de supressão observado é oriundo de colisões dos polímeros com o pireno.

A Figura 26 mostra os gráficos de Stern-Volmer correspondentes às medidas de fluoescência do pireno em soluções dos polímeros. Tanto XT como PEI mostraram um efeito de supressão colisional, como pode ser verificado pela linearidade dos pontos experimentais. A partir do coeficiente angular das retas, foram calculadas as constantes de Stern-Volmer de XT e PEI. Para PEI foi determinado um valor de K_{SV} de 0,43 $L.g^{-1}$ enquanto que para XT o valor foi de 0,89 $L.g^{-1}$.

Este comportamento, entretanto, não é verificado para os polímeros hidrofobicamente modificados. Nota-se uma atenuação na fluoescência do pireno até certa concentração, após a qual a supressão continua aumentando em menor grau (XTm) ou passa a diminuir (PEIm). Embora o aumento inicial necessite de mais estudo para chegar a uma explicação razoável, a mudança no comportamento dessa supressão pode ser um indicativo da formação de micelas poliméricas que oferecem proteção ao pireno das colisões com os polímeros.

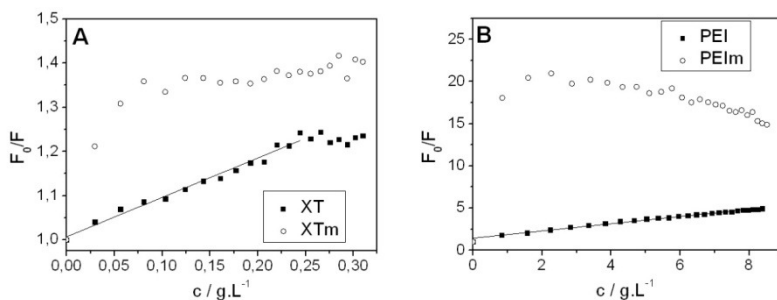


Figura 26 – Gráfico de Stern-Volmer para supressão da banda de emissão de fluorescência I_1 de pireno por (A) XT e XTm; (B) PEI e PEIm

Este caráter protetor contra a supressão da fluorescência do pireno exibido por micelas resulta do fato da maior concentração do pireno no interior micelar, que diminui a supressão colisional, como já estudado para micelas de SDS, brometo de dodecil trimetil amônio e polieletrólitos.^{82,83} A Figura 27 mostra uma possível forma de auto-associação para a XTm, anfifílica.

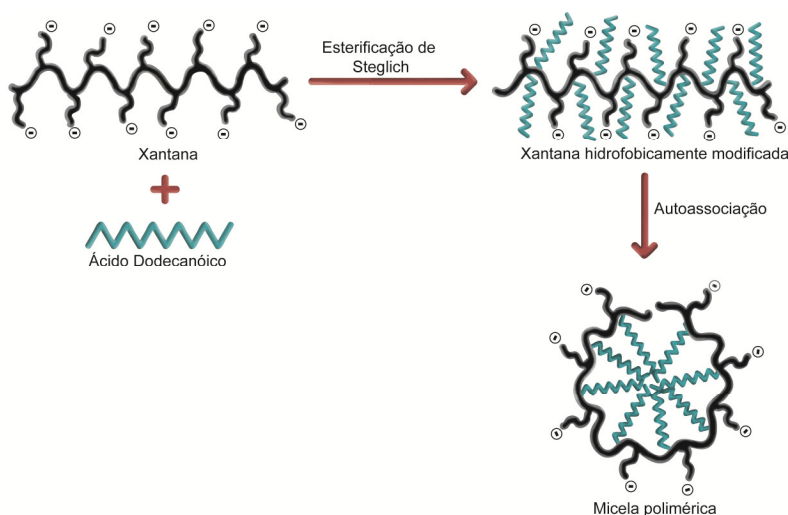


Figura 27 – Esquema proposto para a auto-associação e formação de micelas de XTm em solução aquosa

A XTm se organiza de forma que os grupos hidrofóbicos ficam orientados para o interior da micela, enquanto as ramificações originais, contendo carboxilatos, ficam voltadas para o meio aquoso. Não está representada aqui o processo de auto-associação para PEIm em meio aquoso, mas o mecanismo é provavelmente muito semelhante, com exceção de que o núcleo hidrofóbico é composto de dodecilas ao invés de dodecanoilas e a parte exterior da micela é catiônica consistindo principalmente de ramificações com aminas primárias protonadas.

4.2 INTERAÇÕES ENTRE AS ESPÉCIES

Esta seção do trabalho destina-se à elucidação do processo de separação de fases por coacervação complexa nos sistemas compostos por XT, PEI e SDS, além das formas hidrofobicamente modificadas dos polímeros.

4.2.1 Turbidimetria de soluções aquosas de XT-PEI

Tendo em vista a inexistência de referências bibliográficas acerca da separação de fases em sistemas de XT e PEI, foi realizado o estudo turbidimétrico em sistemas contendo ambos os polímeros, com concentração de XT entre $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,10 \text{ g.L}^{-1}$ e concentração de PEI entre $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e 10 g.L^{-1} , para compreender o comportamento entre ambos quando em água.

A associação entre os dois polieletrólitos levou à diminuição da transmitância de luz na solução aquosa. A Figura 28 mostra o perfil de turbidez, expresso em $100\%T$, para misturas de ambos os polímeros, onde as regiões vermelhas denotam composições em que se dá a coacervação e as regiões verdes denotam soluções com pouca turbidez e sem separação de fases visível.

Como se percebe, a região vermelha localiza-se na área estudada com valores altos da razão c_{XT}/c_{PEI} e é mais larga em altas temperaturas: a segregação de fases é promovida pelo aumento de concentração de XT ou temperatura, ao passo que o aumento de concentração de PEI inibiu a mesma, nas faixas estudadas.

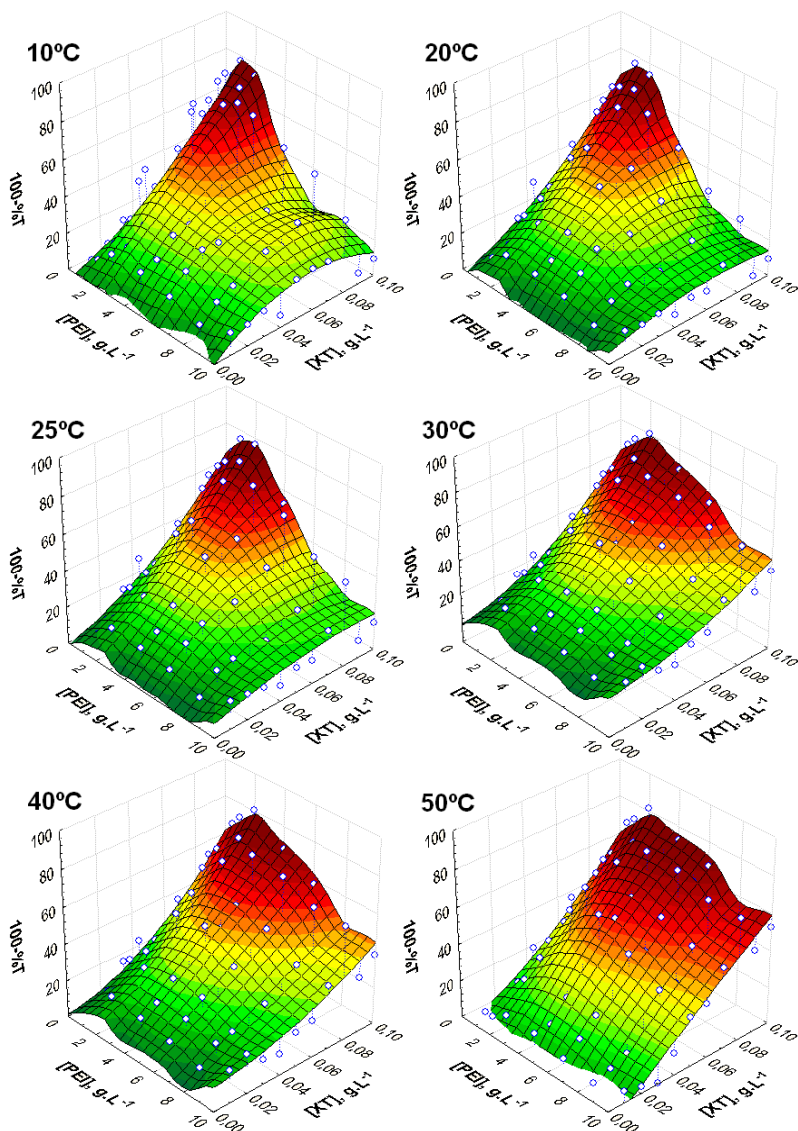


Figura 28 – Gráficos de superfície com 100 - %T em 360 nm em função da composição do sistema para seis diferentes temperaturas

Uma vez que PEI estava em excesso, a adição de mais XT leva à produção de mais coacervados. Por outro lado, adição de PEI leva a ressolubilização dos coacervados pela indução ao aumento de carga superficial destes.

Em altas temperaturas, moléculas de água abandonam as cadeias poliméricas de forma a facilitar a associação entre os polieletrólitos, num comportamento típico de polímeros com temperatura crítica inferior de solução, T_{ci} . Tanto XT quanto PEI possuem hidrogênios ligados a átomos eletronegativos possibilitando interações de hidrogênio com a água. O aumento da temperatura diminui a qualidade do solvente, pois o aumento do movimento térmico das moléculas enfraquece as interações polímero-solvente.³ Há que se considerar, também, o fator cinético: o aumento da temperatura deve aumentar exponencialmente a frequência de colisões entre as cadeias dispersas na solução.

Além disso, a transição conformacional da XT é outro fator a ser considerado. A ordenação em forma de estrutura helicoidal que o biopolímero exibe inicialmente é destruída pelo aumento da temperatura, de forma que sua estrutura passa a exibir espirais estendidas aleatórias.¹⁹ Essa conformação desordenada, aparentemente torna os carboxilatos da XT mais disponíveis para interagirem com as aminas do PEI, promovendo, assim, a interação entre os polieletrólitos e conseqüente segregação de fases.

4.2.2 Diagrama temperatura-composição para XT-PEI

A Figura 29 mostra o diagrama de fase para o sistema XT-PEI, construído usando como critério 65% de transmitância em 360 nm para caracterizar segregação de fases. Cada curva binodal denota as condições termodinâmicas para coacervar o sistema; na área sobre cada curva existem duas fases, ao passo que na área sob a curva a coacervação é termodinamicamente impedida.

O sistema apresentou uma curva binodal típica de sistemas com T_{ci} , como já era prevista pela Figura 28, que também indica que o aumento de XT aumenta a interação entre os polieletrólitos. Não foi possível determinar a temperatura crítica inferior de solução, pois a faixa de temperatura do solvente líquido, à pressão atmosférica, não foi suficientemente ampla para investigar a dissolução do coacervado. Nota-se também que o processo de coacervação ocorre numa ampla faixa de concentração de PEI.

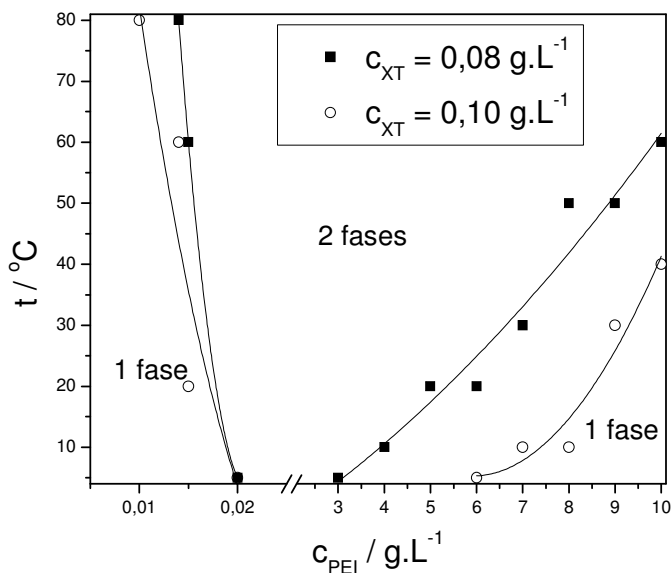


Figura 29 – Diagrama pseudobinário da temperatura contra a concentração de PEI para $0,08 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,10 \text{ g.L}^{-1}$ de XT

Os dois segmentos, lados esquerdo e direito do gráfico, de cada uma das curvas binodais da Figura 29 indicam qual o excesso mínimo de um dos polieletrólitos para se obter soluções homogêneas correspondentes à cada região monofásica do diagrama. Como XT é um polieletrólito mais forte que PEI, um excesso pequeno já é suficiente para dissolver os agregados e produzir uma solução homogênea, enquanto que uma maior razão $C_{\text{PEI}}/C_{\text{XT}}$ é necessária para produzir soluções homogêneas no outro lado do diagrama. Esse comportamento é resumido na Tabela 5, que expressa as razões mássicas dos polieletrólitos nas curvas de equilíbrio de coacervação a diferentes temperaturas.

Tabela 5 – Razão mássica dos polieletrólitos no ponto de coacervação em concentrações baixa e alta de PEI

$m_{XT}/m_{PEI} (C_{PEI} \rightarrow 0)$			$m_{PEI}/m_{XT} (C_{PEI} \rightarrow 10 \text{ g.L}^{-1})$		
T / °C	$c_{XT} =$ 0,08 g.L ⁻¹	$c_{XT} =$ 0,10 g.L ⁻¹	T / °C	$c_{XT} =$ 0,08 g.L ⁻¹	$c_{XT} =$ 0,10 g.L ⁻¹
5	4	5	5	61	37
60	5	7	10	70	50
80	6	10	15	79	62
			30	90	87

4.2.3 Diagrama de fases pseudoternário para XT-PEI-SDS

A Figura 30 mostra um diagrama de fases triangular para misturas aquosas de XT, PEI e SDS. A área entre as curvas denota as composições em que ocorre turvamento das soluções. Percebe-se que dois tipos de segregação de fases ocorrem: coacervação entre ambos os polieletrólitos e coacervação entre o polícatión e o surfactante aniônico. A linha XT-SDS não indica nenhum tipo de associação que promova segregação de fases. Além disso, como as duas curvas binodais se fundiram em apenas uma região de segregação de fases pode-se afirmar que existe uma região correspondente a um sistema trifásico (solução + 2 coacervados).

A coacervação em misturas PEI-SDS acontece devido à forte interação entre o polímero e o surfactante de carga oposta; a ligação de moléculas de dodecil sulfato desloca o equilíbrio ácido-base do PEI em água aumentando o número de cátions de amônio, aumentando, assim, a associação com ânions dodecil sulfato. Isso leva ao aumento súbito da hidrofobicidade do polímero (devido às cadeias alquílicas do surfactante), à expulsão de moléculas de água das vizinhanças do polímero e, assim, à coacervação. Pela comparação com dados conhecidos da literatura,⁸⁴ esta associação envolvendo polímero-surfactante ou polímero-micela começa um pouco antes da *cac*, e termina antes de atingir o *psp*.

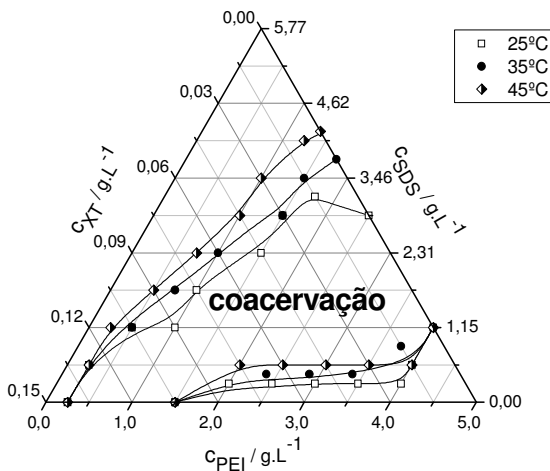


Figura 30 – Diagrama pseudoternário de isothermas do equilíbrio de coacervação complexa de soluções aquosas de XT, PEI e SDS

Nas regiões com concentrações baixas de SDS pode-se perceber que pequenas quantidades deste aumentam a solubilidade de agregados XT-PEI. Entretanto, quando se aumenta a temperatura, a solubilidade do SDS em água aumenta e a razão de moléculas de surfactante nas cadeias poliméricas diminui. Então, o aumento de temperatura promoveu uma região monofásica maior quando em baixa concentração de SDS (menos coacervação SDS-PEI) e uma região monofásica menor quando em alta concentração de SDS (mais coacervação XT-PEI).

4.2.4 SAXS de sistemas XT-PEI-SDS

Para melhor entender o processo de coacervação entre as três espécies diferentes (XT, PEI e SDS) foram feitas medidas de SAXS de pontos representativos do diagrama ternário, partindo-se da linha base XT-PEI e aumentando a concentração de SDS de forma a se analisar misturas tanto dentro como fora da região de coacervação. Fazendo um

gráfico do produto da intensidade de espalhamento e o quadrado do vetor de onda, Iq^2 , em função de q (gráfico de Kratky) é possível tomar informação a respeito da forma da associação. Dependendo da morfologia, o gráfico assume um formato distinto.^{58,59,85,86} A Figura 31 resume os pontos do sistema ternário XT-PEI-SDS que foram analisados por SAXS, a 25°C.

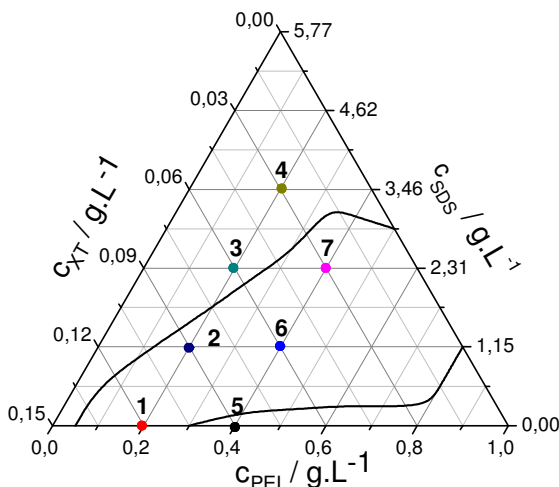


Figura 31 – Composições do sistema XT-PEI-SDS estudadas por SAXS a 25°C

Conforme é observado na Figura 32, os gráficos de Kratky para as amostras 3 e 4 apresentaram um pico em torno de $0,1$ e $0,16 \text{ nm}^{-1}$, respectivamente, indicando a presença de espécies globulares ou esféricas. Isto é explicado pela presença de agregados do surfactante SDS e pelo fato das amostras estarem situadas na zona monofásica do diagrama. A diferença de altura entre os picos pode ser um reflexo de uma expansão do agregado/coacervado conforme se adiciona surfactante.

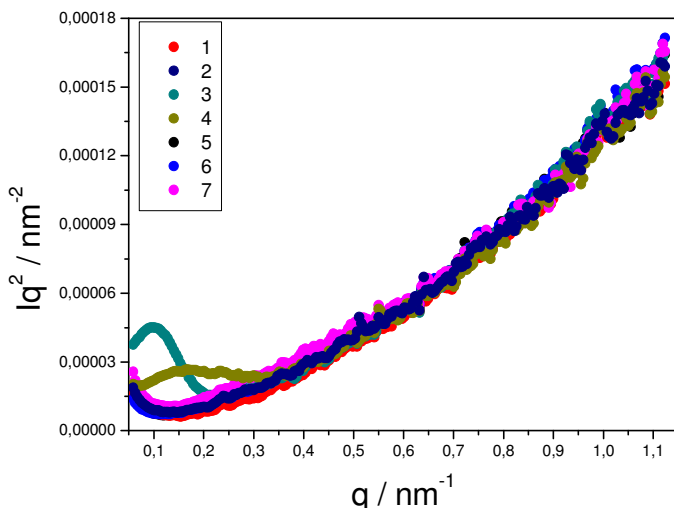


Figura 32 – Gráfico de Kratky do SAXS a partir de misturas de XT, PEI e SDS

O pico mais baixo da amostra 4 é um indicativo de que os agregados/coacervados estão mais expandidos em relação à amostra 3; uma hipótese razoável, uma vez que a amostra 4 encontra-se mais distante das condições para separação de fase, estando o SDS, portanto, mais suscetível à formação de micelas sem interações com os polímeros.

As amostras 1, 2, 5, 6 e 7, por outro lado, não exibiram pico no gráfico de Kratky e o valor do eixo das ordenadas aumentou monotonicamente com o aumento de q , num comportamento característico para espécies com conformação em cadeia. O fato de estas amostras situarem-se dentro da zona de coacervação (com exceção da amostra 5, que não possui surfactante) parece inibir a formação de espécies micelares esféricas. Isto fica facilmente evidenciado comparando os dados referentes às amostras 3 e 7: ambas possuem a mesma concentração de SDS, porém apenas a amostra 3 apresenta estruturas esféricas.

4.2.5 Diagrama de fases pseudoternário para XTm-PEI-SDS

A Figura 33 mostra um diagrama de fases triangular para misturas aquosas de XTm, PEI e SDS. Percebe-se que a área atribuída à coacervação entre as espécies, delimitadas pelas curvas binodais, sofreu redução em relação ao diagrama com a XT no estado nativo. Tal fato é verificado nas três temperaturas estudadas.

A linha XTm-SDS não mostra nenhuma turbidez associada à separação de fases, assim como no diagrama triangular da Figura 30, todavia a linha XTm-PEI mostrou um comportamento notavelmente distinto. A introdução de uma cadeia alquílica com doze carbonos na cadeia da XT torna a sua interação com o PEI muito mais difícil e, conseqüentemente, é necessária uma concentração elevada de XTm, como pode ser verificado no diagrama; apenas a porção esquerda da linha base XTm-PEI é passível de separação de fases por coacervação. Uma estrutura micelar da XTm nestas concentrações também facilitaria a interação com o polícatión, uma vez que esta auto-associação do polissacarídeo deixaria suas cargas negativas mais expostas no meio aquoso.

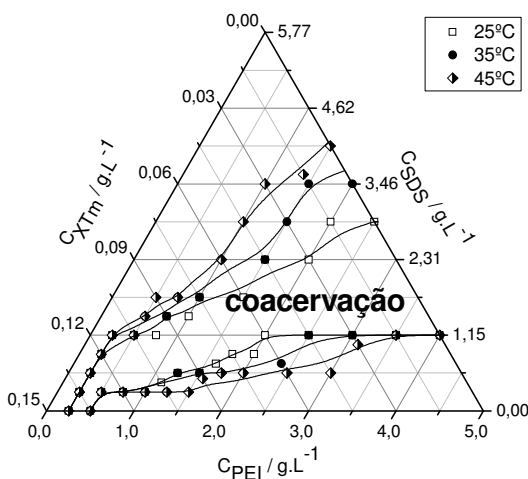


Figura 33 – Diagrama pseudoternário de isotermas do equilíbrio de coacervação complexa de soluções aquosas de XTm, PEI e SDS

Outra característica marcante do diagrama da Figura 33 diz respeito ao deslocamento das curvas inferiores de coacervação para concentrações mais baixas de SDS com o aumento da temperatura, comportamento oposto ao do sistema XT-PEI-SDS (Figura 30). A introdução de grupo hidrofóbico na estrutura do polissacarídeo deixa as espécies mais propensas a interações hidrofóbicas XT-PEI em detrimento das interações específicas coulômbicas PEI-SDS. Em temperaturas elevadas estas interações entre polieletrólitos prevalecem ainda mais sobre as interações com o solvente, de forma que a coacervação representa um ganho entálpico favorável em relação à variação entálpica atribuída às interações dos polímeros com o solvente.

4.2.6 Diagrama de fases pseudoternário para XT-PEIm-SDS

A Figura 34 mostra um diagrama de fases triangular para misturas aquosas de XT, PEIm e SDS. Assim como no caso do diagrama com XTm, houve redução da zona de coacervação nas composições estudadas, embora de forma distinta.

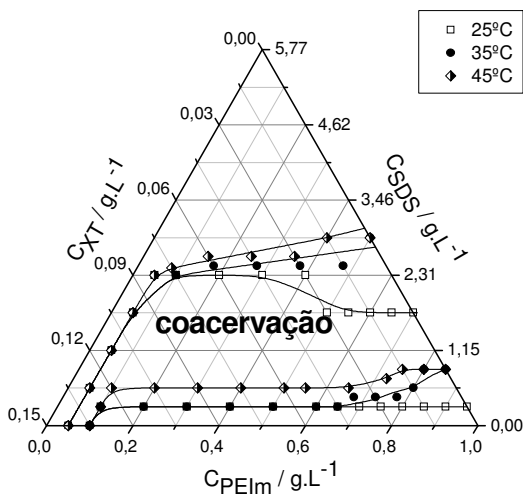


Figura 34 – Diagrama pseudoternário de isothermas do equilíbrio de coacervação complexa de soluções aquosas de XT, PEIm e SDS

O aspecto principal a ser discutido aqui se refere à linha PEIm-SDS, pois PEIm, de forma semelhante ao PEI, também interage com SDS, formando complexos polímero-surfactante. É relatado que a *cac* referente à associação PEIm-SDS é maior do que a *cac* da associação PEI-SDS uma vez que os grupos dodecila servem como impedimento estérico para as fortes interações eletrostáticas específicas.⁶⁵ Porém o que se observa na Figura 34 é que apenas uma pequena quantidade de SDS, menor do que no caso PEI-SDS, é requerida para que a coacervação PEIm-SDS aconteça quando a concentração de PEIm é elevada. Provavelmente a estrutura micelar do PEIm, com cargas elétricas positivas expostas facilita a interação coulômbica com o surfactante aniônico.

Outra característica marcante é a semelhança da linha base inferior entre os sistemas XTm-PEI-SDS e XT-PEIm-SDS. Porém, aqui, a redução da faixa de coacervação em relação à Figura 30 deve-se somente ao impedimento estérico.

4.2.7 Áreas percentuais das regiões dos diagramas

Para melhor comparar o processo de separação de fases por coacervação complexa entre as espécies, a área percentual de cada região dos diagramas triangulares foi estimada por pesagem dos gráficos impressos em papel. A Tabela 6 resume as percentagens relativas às faixas de concentrações estudadas. No geral, percebe-se que a introdução de uma cadeia alquílica fortemente hidrofóbica de doze carbonos, tanto no PEI quanto na XT, diminui a faixa de concentrações em que ocorre separação de fases, tornando o sistema mais homogêneo, como pode ser percebido pela diminuição dos valores da linha A. Essa é uma observação que à primeira vista pode causar estranheza, pois, embora os polieletrólitos modificados sejam menos hidrofílicos, o sistema, como um todo, apresenta um comportamento contrário.

Como já discutido anteriormente, as interações intermoleculares envolvendo os polieletrólitos modificados fica dificultada pelo fator entrópico representado pela presença de uma cadeia alquílica. Porém essas mesmas cadeias alquílicas servem de sítios hidrofóbicos para que as espécies interajam, de maneira mais fraca do que no caso de interações eletrostáticas. Então a perda de afinidade pelo solvente é

contrabalançada pelo impedimento estérico que inibe, em parte, a interação entre as espécies.

Tabela 6 – Áreas percentuais para as regiões dos diagramas pseudoternários para sistemas (A) XT-PEI-SDS, (B) XTm-PEI-SDS e (C) XT-PEIm-SDS. 1 = Região de coacervação; 2 = Região monofásica inferior; 3 = Região monofásica superior

	25°C			35°C			45°C		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1 →	51%	28%	46%	55%	40%	52%	60%	51%	48%
2 →	8%	27%	10%	11%	24%	12%	13%	20%	19%
3 →	41%	45%	44%	34%	36%	36%	27%	29%	33%

4.2.8 Potencial zeta das partículas em sistemas monofásicos XT-PEI

A condição mais importante para a coacervação complexa entre dois polieletrólitos é trazer as espécies de carga oposta suficientemente próximas uma da outra para que interajam. Isto implica que o processo esteja relacionado ao potencial zeta, que pode ser usado como uma ferramenta analítica que aponta a existência de interações entre os polímeros. O parâmetro baseia-se na medida da carga superficial numa partícula e depende da carga na partícula além da carga associada a quaisquer íons que se movem com a partícula num campo elétrico.^{87,88,89}

Foi medido o potencial zeta de amostras a 25°C localizadas em ambos os lados da região monofásica do diagrama de fases da Figura 29 com o intuito de estudar a forma como ocorre a atração eletrostática entre XT e PEI. Os dados obtidos, como resumido na Tabela 7, mostram que o potencial zeta é negativo quando $C_{XT} > C_{PEI}$ e positivo quando $C_{PEI} > C_{XT}$, como esperado de acordo com a característica iônica do polieletrólito em maior concentração.

Tabela 7 – Potencial zeta de misturas homogêneas de XT e PEI

Amostra	$c_{XT} / \text{mg.L}^{-1}$	$c_{PEI} / \text{mg.L}^{-1}$	ζ / mV
1	100	0	-60,8
2	100	0,1	-61,2
3	100	1	-55,0
4	100	10	-8,56
5	0	2000	11,7
6	1	2000	12,5
7	10	2000	13,4
8	100	2000	7,88

Como pode ser percebido, as interações eletrostáticas acontecem quando ambos polieletrólitos estão presentes na mesma amostra. Os valores intermediários de potencial zeta das misturas em relação aos valores dos polieletrólitos isolados refletem uma estequiometria de neutralização de cargas condizente com a formação de um complexo macromolecular com domínios parcialmente neutralizados.

Como as amostras 4 e 8 situam-se próximas das curvas de equilíbrio de coacervação do diagrama binário, infere-se que o potencial zeta crítico para coacervação gira em torno de 18 mV. Este valor é obtido quando $C_{XT}/X_{PEI} = 10$ (amostra 4), correspondendo ao lado esquerdo da curva de coacervação no diagrama de fases, ou quando a razão $C_{PEI}/C_{XT} = 20$ (amostra 8), lado direito da curva de coacervação. Como discutido anteriormente, PEI é um polieletrólito mais fraco que XT, portanto uma quantidade maior de PEI é requerida para contrabalançar as cargas opostas da XT.

Partindo desses dados, é proposto um modelo para a coacervação entre o poliânion XT e o policátion PEI em solução aquosa, como ilustrado na Figura 35.

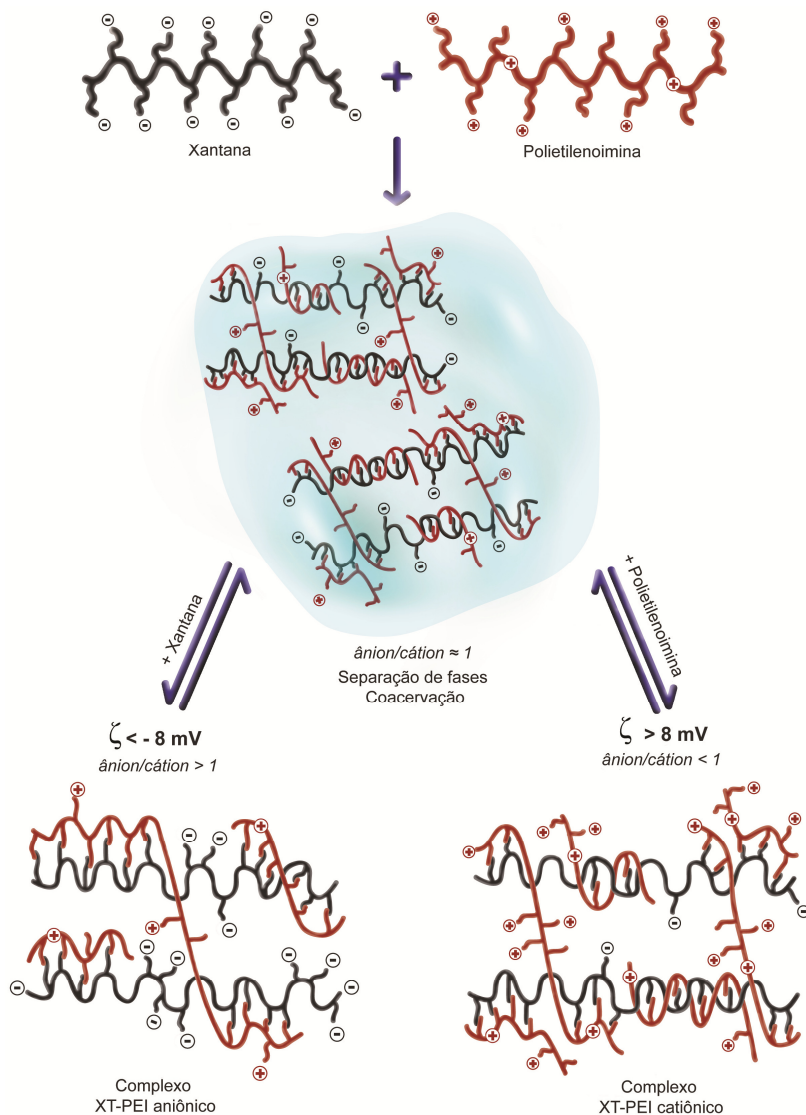


Figura 35 – Esquema proposto para o processo de coacervação entre XT e PEI em solução aquosa

Basicamente, ao misturar XT e PEI em solução aquosa o sistema resultante pode sofrer dois processos distintos: formação de coacervados

ou complexos XT-PEI solúveis. Caso a razão de cargas negativas e positivas esteja próxima da unidade haverá coacervação, com as interações coulômbicas induzindo a formação de agregados densamente empacotados a ponto de ocorrer separação de fases. Mesmo nestas condições é de se esperar que os coacervados resultantes possuam cargas residuais, podendo existir ligeiro excesso de cargas negativas ou positivas dependendo das concentrações dos polieletrólitos. Conforme se adiciona mais XT ou PEI à solução, o sistema torna-se homogêneo devido à formação de complexos poliméricos com carga líquida negativa ou positiva, respectivamente.

4.2.9 Fluorescência do pireno em sistemas monofásicos XT-PEI

Para estudar as interações entre XT e PEI em solução aquosa, o efeito da adição de PEI na fluorescência do pireno foi analisado. A Figura 36 mostra o espectro de fluorescência obtido utilizando o pireno como sonda fluorescente em soluções contendo concentração elevada de XT em relação à concentração de PEI. Também foi avaliado o espectro de emissão do pireno em solução de PEI na máxima concentração misturada à XT, como uma medida para excluir a hipótese de interações entre polieletrólitos de mesma espécie.

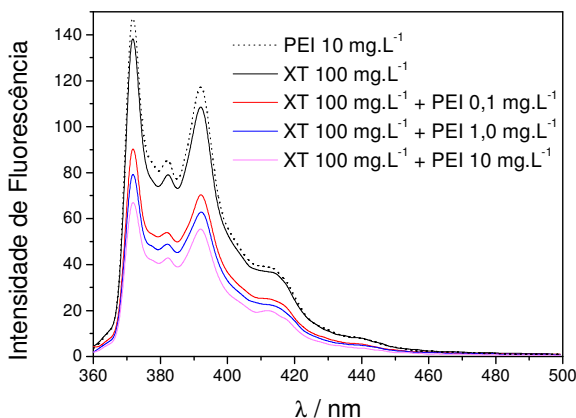


Figura 36 – Espectros de emissão de fluorescência do pireno em soluções XT, PEI e misturas de ambos os polieletrólitos

Nota-se que com a adição de PEI a intensidade de fluorescência diminui regularmente. Esse comportamento indica a existência de interações significativas entre os diferentes polieletrólitos em solução aquosa. A redução na intensidade de emissão de fluorescência pode ser relacionada ao efeito de supressão pelo ambiente composto pelo agregado XT-PEI nas características de emissão do pireno.

A Figura 37 mostra o gráfico da razão entre as bandas I_1 e I_3 conforme adiciona-se PEI. Ele fornece a informação de que o pireno em misturas de XT e PEI, tende a passar para um meio mais apolar à medida que adiciona-se PEI, fato inexistente quando não há XT na solução. Pode-se dizer que mesmo no regime homogêneo há interação entre os polieletrólitos, porém não a ponto de ocorrer separação de fases, e esses agregados macromoleculares envolvem de alguma forma o pireno num ambiente apolar. Esse comportamento serve de evidência para a associação entre XT e PEI e conseqüente neutralização de cargas na formação de coacervados, mas também indica que este processo associativo ocorre até mesmo em soluções homogêneas, com concentração de PEI abaixo da concentração crítica de coacervação da Figura 28.

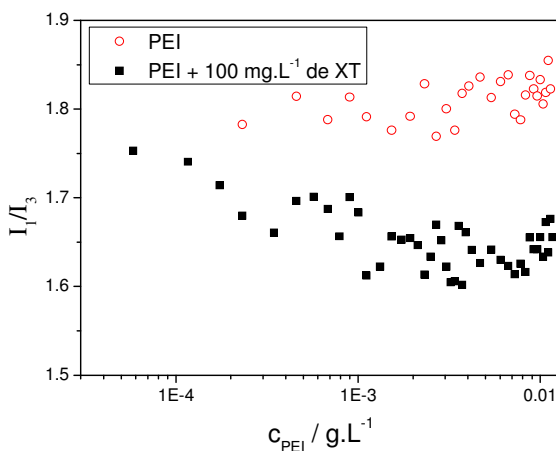


Figura 37 – Gráfico da razão das intensidades das bandas I_1 e I_3 versus concentração de PEI

4.2.10 Condutividade elétrica em sistemas com dois componentes

Para melhor compreender o comportamento dos polieletrólitos e suas interações com seus contra-íons em meio aquoso a condutividade elétrica de soluções aquosas pertencentes às linhas bases dos diagramas pseudoternários foi medida. A formação de complexos entre dois polieletrólitos de carga oposta é acompanhada pela liberação de contra-íons, causando uma mudança na condutividade da solução.^{90,91} Assim como entre dois polieletrólitos, a complexação polieletrólito-surfactante pode envolver um mecanismo semelhante de forças coulômbicas específicas.^{20,21,22,92} A Figura 38 mostra os dados obtidos para os sistemas em estudo.

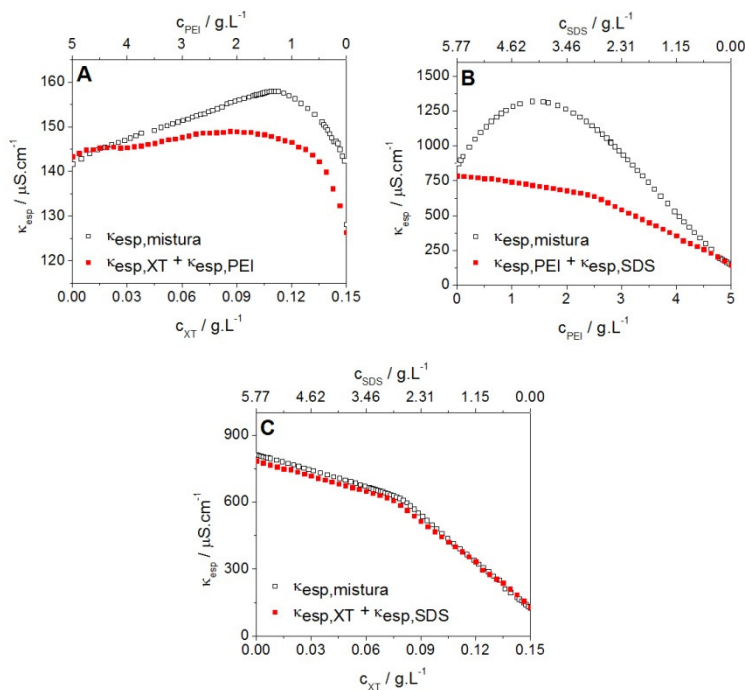


Figura 38 – Condutividade específica de misturas e soma das condutividades específicas dos componentes para sistema (A) XT-PEI; (B) PEI-SDS; (C) XT-SDS

Analisando os gráficos é possível comparar a condutividade específica de misturas binárias com os valores que as soluções deveriam teoricamente apresentar caso não houvesse interações entre as espécies, calculados pela soma das medidas de condutividade específica das espécies isoladas.

Observando as Figuras 38(A) e 38(B) fica evidente o comportamento supracitado de formação de complexos polieletrólito-polieletrólito (XT-PEI) e polieletrólito-surfactante (PEI-SDS) por meio de interações específicas. Observa-se um aumento na condutividade específica de misturas PEI-SDS e XT-PEI em relação aos valores teóricos calculados para o caso de inexistência de interações. No caso de misturas PEI-SDS o aumento da condutividade específica da solução deve-se à liberação de íons Na^+ por parte do SDS após complexação entre polieletrólito catiônico e surfactante aniônico. Esse aumento na condutividade específica é observado em toda faixa de concentração estudada, o que indica que a interação PEI-SDS acontece com o surfactante tanto na forma monomérica quanto micelar.

Pela Figura 38(B) percebe-se que interações macromoleculares específicas também existem entre os polieletrólitos XT e PEI. XT, um sal de sódio, libera o contra-íon Na^+ durante a formação de complexos XT-PEI, o que ocasiona o aumento observado na condutividade específica da solução.

Observando a Figura 38(C), entretanto, percebe-se uma semelhança muito grande com uma curva de titulação condutimétrica do SDS, com duas linhas retas separadas na *cmc* e sem alteração do comportamento ao misturar-se XT com SDS. A mistura XT-SDS não passa por separação de fases nas concentrações estudadas e, de acordo, com os valores das duas curvas da Figura 38(C), conclui-se que não há formação de complexos solúveis XT-SDS, uma vez que ambas as espécies tem caráter aniônico.

As Figuras 39 e 40 mostram os dados obtidos pela mesma metodologia em relação aos sistemas contendo XTm e PEIm, respectivamente. Percebe-se que tanto a introdução de dodecilas no PEI quanto dodecanoilas na XT levam a uma significativa diminuição da condutividade específica da solução. Em ambos os casos a modificação química gera uma espécie maior, como evidenciado pelos dados de $M_{w,app}$ de SLS, e como consequência com menor mobilidade. O PEIm, além disso, é uma espécie menos básica que o PEI e, portanto, menos ionizável, o que também contribui para a diminuição de κ_{esp} .

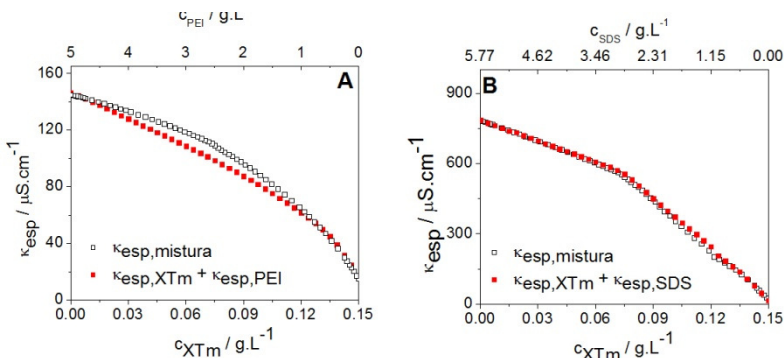


Figura 39 – Condutividade específica de misturas e soma das condutividades específicas dos componentes para sistema (A) XTm-PEI; (B) XTm-SDS

A Figura 39(A) mostra que a interação entre XTm e PEI é muito fraca, como pode ser percebido por um ligeiro aumento na condutividade específica da solução. Como já discutido anteriormente, existe um grande impedimento estérico representado pelas cadeias alquílicas inseridas no polissacarídeo para que ocorra interações coulômbicas específicas e complexação ou coacervação. A Figura 39(B) mostra comportamento idêntico ao da Figura 38(C).

A Figura 40(A) mostra, de forma semelhante à Figura 39(A), que a interação entre PEIm e XT é bem mais fraca do que no caso dos polímeros originais.

A interação PEIm com SDS não é tão prejudicada pela presença de dodecila na cadeia do polímero, como pode ser percebido pelo nítido aumento de κ_{esp} de misturas PEIm-SDS na Figura 40(B). Existe uma diminuição nos valores de mistura em relação à 38(B), mas deve-se muito mais à conversão de amina primária à amina secundária após alquilação do que à interação polieletrólito-surfactante.

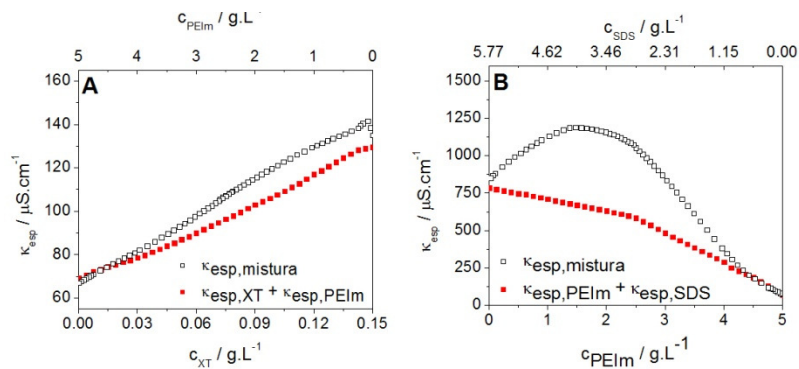


Figura 40 – Condutividade específica de misturas e soma das condutividades específicas dos componentes para sistema (A) XT-PEIm; (B) PEIm-SDS

5 CONCLUSÕES

A introdução de grupos dodecanoilas na estrutura da XT foi realizada, como comprovado por espectroscopia no IV e no UV/Vis. A análise de soluções poliméricas por fluorescência no estado estacionário do pireno mostrou que as espécies modificadas comportam-se de forma distinta dos polímeros originais, devido a interações intermoleculares e formação de micelas poliméricas com as longas cadeias alquílicas abrigando o pireno num microambiente apolar protegido pelo resto das cadeias poliméricas com as ramificações eletricamente carregadas voltadas para a parte externa das micelas.

Através da análise criteriosa de medidas turbidimétricas foi possível comprovar a associação entre XT e PEI em solução aquosa. Os coacervados formados mostraram um comportamento característico de sistemas com temperatura crítica inferior de solução, devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio dos polímeros com o solvente aquoso com o aumento da temperatura. Observou-se que o excesso de XT ou PEI inibe a coacervação complexa entre as espécies.

Introduzindo ao sistema o surfactante aniônico SDS, a sua associação deste com a PEI é promovida, como evidenciado pelo diagrama triangular XT-PEI-SDS. Estes coacervados mostraram uma solubilidade proporcional à temperatura quando em baixas concentrações de surfactante, evidenciando o início da interação específica PEI-SDS que induz à *cac*. Em altas concentrações de surfactante o aumento de temperatura promove a coacervação, mostrando que o coacervado PEI-SDS é fortemente influenciado por parâmetros do surfactante.

Os diagramas triangulares de sistemas contendo os polímeros modificados mostraram uma menor área referente à região de coacervação complexa. Apesar de conter espécies menos hidrofílicas, esta característica é contrabalançada pelo impedimento estérico para que ocorra interação coulômbica entre os polímeros, o que resultou numa inibição parcial da coacervação complexa.

A análise de misturas homogêneas de XT e PEI por potencial zeta e fluorescência do estado estacionário do pireno mostraram que mesmo sem separação de fases e coacervação complexa existem interações entre as espécies e formação de complexos macromoleculares solúveis do tipo catiônico ou aniônico dependendo do polieletrólito em excesso.

Por último, medidas de condutividade elétrica de soluções binárias mostraram que ambos os processo de coacervação complexa e

formação de complexos macromoleculares solúveis são acompanhados por liberação de contra-íons ao meio aquoso, como visto pelo aumento da condutividade específica quando existem interações coulômbicas entre as espécies. De acordo com os dados experimentais, apenas misturas binárias XT-SDS e XTm-SDS passam por nenhum dos dois tipos de interações, devido ao caráter aniônico de ambos.

6 REFERÊNCIAS

1. LIKOS, C.N. Effective interactions in soft condensed matter physics. *Physics Reports*, 2001, 348, 267-439.
2. HAMLEY, I.W. *Introduction to soft matter: polymers, colloids, amphiphiles and liquid crystals*. Chichester: J. Wiley, 2000.
3. UBBINK, J.; BURBIDGE, A.; MEZZENGA, R. Food structure and functionality: a soft matter perspective. *Soft Matter*, 2008, 4, 1569-1581.
4. KLEMAN, M.; LAVRETOVICH, O.D. *Soft matter physics: an introduction*. New York: Springer, 2003.
5. GOMPPER, G.; DHONT, J.K.G.; RICHTER, D. A unified view of soft matter systems? *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*. J., 2008, 26, 1-2.
6. WEISSKOPF, V.F. About liquids. *Transactions of the New York Academy of Sciences*, 1977, 38, 202.
7. KÖTZ, J; KOSMELLA, S.; BEITZ, T. Self-assembled polyelectrolyte systems. *Progress in Polymer Science*, 2002, 26, 1199-1232.
8. GOODWIN, J.W. *Colloids and interfaces with surfactants and polymers*. Chichester: J. Wiley, 2004.
9. BILLMEYER, F.W. *Textbook of polymer science*. New York: J. Wiley, 1984.
10. YOUNG, R.J. *Introduction to polymers*. London: Chapman and Hall, 1987.
11. MANNING, G.S. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties. *Journal of Chemical Physics*, 1969, 51, 924-933.

12. GHIMICI, L.; NICHIFOR, M. Transport properties of some cationic polysaccharides 2. Charge density effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 302, 589-596.
13. DE GENNES, P.G.; PINCUS, P.; VELASCO, R.M.; BROCHARD, F. Remarks on polyelectrolyte conformation. *Journal de Physique*, 1976, 37, 1461-1473.
14. RICHARDS, E.G. An introduction to physical properties of large molecules in solution. Cambridge: Cambridge University Press, 1980.
15. VILLETTI, M.A. Propriedades estáticas e dinâmicas dos polímeros naturais xantana, hialuronato de sódio e metilcelulose por espalhamento de luz e raio-x a baixos ângulos. 2001. 132 f.. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
16. BORSALI, R.; NGUYEN, H.; PECORA, R. Small-angle neutron scattering and dynamic light scattering from a polyelectrolyte solution: DNA. *Macromolecules*, 1998, 31, 1548-1555.
17. JANSSON, P.E.; KENNE, L.; LINDBERG, B. Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. *Carbohydrate Research*, 1975, 45, 275-285.
18. KAPLAN, D.L. Biopolymers from renewable resources. Berlin: Springer, 1998.
19. BORDI, F.; CAMETTI, C.; PARADOSSI, G. Conformational changes of xanthan in salt-free aqueous solutions: a low-frequency electrical conductivity study. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100, 7148-7154.
20. JONES, S.A.; GOODALL, D.M.; CUTLER, A.N.; NORTON, I.T. Application of conductivity studies and polyelectrolyte theory to the conformation and order-disorder transition of xanthan polysaccharide. *European Biophysics Journal*, 1987, 15, 185-191.

21. WANG, H.; WANG, Y.; YAN, H. Binding of sodium dodecyl sulfate with linear and branched polyethyleneimines in aqueous solution at different pH values. *Langmuir*, 2006, 22, 1526-1533.
22. WINNIK, M.; BYSTRYAK, S.M. Interaction of pyrene-labeled poly(ethylene imine) with sodium dodecyl sulfate in aqueous solution. *Macromolecules*, 1999, 32, 624-632.
23. MÉSZÁROS, R.; THOMPSON, L.; BOS, M.; VARGA, I.; GILÁNYI, T. Interaction of sodium dodecyl sulfate with polyethyleneimine: surfactant induced polymer solution colloid dispersion transition. *Langmuir*, 2003, 19, 609-615.
24. NAM, Y.S.; KANG, H.S.; PARK, J.Y.; PARK, T.G.; HAN, S.-H.; CHANG, I.-S. New micelle-like polymer aggregates made from PEI-PLGA diblock copolymers: micellar characteristics and cellular uptake. *Biomaterial*, 2003, 24, 2053-2059.
25. SCHIMITT, C.; SANCHEZ, C.; THOMAS, F.; HARDY, J. Complex coacervation between β -lactoglobulin and acacia gum in aqueous medium. *Food hydrocolloids*, 1999, 13, 483-496.
26. MAGNIN, D.; LEFEBVRE, J.; CHORNET, E.; DUMITRIU S. Physicochemical and structural characterization of a polyionic matrix of interest in biotechnology, in the pharmaceutical and biomedical fields. *Carbohydrate polymers*, 2004, 55, 437-453.
27. WANG, Y.; KIMURA, K.; DUBIN, P.L. Polyelectrolyte-micelle coacervation: effects of micelle surface charge density, polymer molecular weight, and polymer/surfactant ratio. *Macromolecules*, 2000, 33, 3324-3331.
28. SINGH, S.S.; SIDDHANTA, A.K.; MEENA, R.; PRASAD, K.; BANDYOPADHYAY, S.; BOHIDAR, H.B. Intermolecular complexation and phase separation in aqueous solutions of oppositely charged biopolymers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2007, 41, 185-192.
29. COOPER, C.L.; DUBIN, P.L.; KAYITMAZER, A.B.; TURKSEN, S. Polyelectrolyte-protein complexes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2005, 10, 52-78.

30. DE KRUIF, C.G.; WEINBRECK, F.; DE VRIES, R. Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2005, 9, 340-349.
31. TURGEON, S.L.; SCHMITT, C.; SANCHEZ, C. Protein-polysaccharide complexes and coacervates. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2007, 12, 166-178.
32. BENICHOU, A.; ASERIN, A.; LUTZ, R.; GARTI, N. Formation and characterization of amphiphilic conjugates of whey protein isolate (WPI)/xanthan to improve surface activity. *Food Hydrocolloids*, 2007, 21, 379-391.
33. DOUBLIER, J.-L.; GARNIER, C.; RENARD, D.; SANCHEZ, C. Protein-polysaccharide interactions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2000, 5, 202-214.
34. MALAY, O.; BAYRAKTAR, O.; BATIGÜN, A. Complex coacervation of silk fibroin and hyaluronic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2007, 40, 387-393.
35. WEINBRECK, F.; DE VRIES, R.; SCHROOYEN, P.; DE KRUIF, C.G. Complex coacervation of whey proteins and gum arabic. *Biomacromolecules*, 2003, 4, 293-303.
36. LEE, J. POPOV, Y.O.; FREDRICKSON, G.H. Complex coacervation: a field theoretic simulation study of polyelectrolyte complexation. *Condensed Matter*, 2008, 1-33.
37. ATTWOOD, D; FLORENCE. A.T. *Surfactant systems: their chemistry, pharmacy and biology*. London: Chapman and Hall, 1985.
38. HOLMBERG, K., et al. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. Chichester: J. Wiley, 2003.
39. TADROS, T.F. *Surfactants*. London: Academic Press, 1984.

40. KARSA, D.R. Industrial applications of surfactants. London: Royal Society of Chemistry, 1988.
41. ATKINS, P. Físico-química. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003.
42. CASTELLAN, G.W. Físico-química. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1972.
43. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. Princípios de análise instrumental. Porto Alegre: Bookman, 2002.
44. LAKOWICZ, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. New York: Plenum Press, 1983.
45. XU, G.-Y.; ZHANG, L.; YANG, Y.; H. X.-R. Fluorescence property on solutions of zwitterionic surfactant tetradecylbetaine in the presence of macromolecules. *Spectrochimica Acta Part A*, 2000, 56, 2431-2437.
46. TURRO, N.J.; ARORA, K.S. Pyrene as a photophysical probe for intermolecular interactions of water-soluble polymers in dilute solutions. *Polymer*, 1987, 26, 783-796.
47. YIN, D.; YANG, W.; GE, Z.; YUAN, Y. A fluorescence study of sodium hyaluronate/surfactant interactions in aqueous media. *Carbohydrate Research*, 2005, 340, 1201-1206.
48. TURRO, N.J.; BARETZ, B.H.; KUO, P.-L. Photoluminescence probes for the investigation of interactions between sodium dodecyl sulfate and water-soluble polymers. *Macromolecules*, 1984, 17, 1321-1324.
49. WINNIK, F.M.; REGISMOND, S.T.A. Fluorescence methods in the study of the interactions of surfactants with polymers. *Colloids and Surfaces A*, 1996, 118, 1-39.
50. BARNES, G.T.; GENTLE, I.R. Interfacial science: an introduction. New York: Oxford University Press, 2005.

51. SHAW, D.J. Introduction to colloid & surface chemistry. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.
52. Zetasizer nano user manual. Issue 3.1. Julho 2007. Malvern Instruments Ltd, Inglaterra, 2007.
53. ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. Physical chemistry of surfaces. New York: J. Wiley, 1997.
54. RADEVA, T. Physical chemistry of polyelectrolytes. New York: Marcel Dekker, 2001.
55. DAUTZENBERG, H.; JAEGER, W.; KÖTZ, J.; PHILIPP, B.; SEIDEL, C.; STCHERBINA, D. Polyelectrolytes: formation, characterization, application. München: Carl Hanser Verlag, 1994.
56. STRIBECK, N. X-ray scattering of soft matter. Berlin: Springer, 2007.
57. JIN, C.-Q.; PARK, S.-M. The fractal behavior of polyaniline-dodecylbenzenesulfonate salt and polyaniline-chlorophyll studied by small-angle X-ray scattering. Synthetic Metals, 2001, 124, 443-447.
58. BORSALI, R.; PECORA, R. Soft matter characterization. New York: Springer, 2008.
59. GLATTER, O.; KRATKY, O. Small angle X-ray scattering. London: Academic Press, 1982.
60. KATAOKA, M.; GOTO, Y. X-ray solution scattering studies of protein folding. Folding and Design, 1996, 1, 107-114.
61. LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros. Rio de Janeiro: E-paper, 2001.
62. SUN, S.F. Physical chemistry of macromolecules. Hoboken: J. Wiley, 2004.

63. SCHÄRTL, W. Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions. Berlin: Springer, 2007.
64. GIROD, S.; BALDET-DUPY, P.; MAILLOLS, H.; DEVOISSELLE, J.-M. On-line direct determination of the second virial coefficient of a natural polysaccharide using size-exclusion chromatography and multi-angle laser light scattering. *Journal of Chromatography*, 2001, 943, 147-152.
65. FONTANA, K.B. Efeito da modificação hidrofóbica do emulsificante poli(etilenoimina) nas características e estabilidade de emulsões óleo em água. 2010. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
66. MENDICHI, R.; SCHIERONI, A.G.; CAVALLARO, G.; LICCIARDI, M.; GIAMMONA, G. Molecular characterization of α,β -poly(*N*-2-hydroxyethyl)-DL-aspartamide derivatives as potential self-assembling copolymers forming polymeric micelles. *Polymer*, 2003, 44, 4871-4879.
67. WANG, Q.; HUANG, X.; NAKAMURA, A.; BURCHARD, W.; HALLETT, R. Molecular characterization of soybean polysaccharides: an approach by size exclusion chromatography, dynamic and static light scattering methods. *Carbohydrate Research*, 2005, 340, 2637-2644.
68. NEISES, B.; STEGLICH, W. Simple method for the esterification of carboxylic acids. *Angewandte Chemie International Edition*, 1978, 17, 522-524.
69. HEINZE, T.; LIEBERT, T.; KOSCHELLA, A. Esterification of polysaccharides. Berlin: Springer, 2006.
70. FURNISS, B.S.; HANNAFORD, A.J.; SMITH, P.W.G.; TATCHELL, A.R. Vogel's textbook of practical organic chemistry. New York: J. Wiley, 1989.
71. JAFFÉ, H.H.; ORCHIN, M. Theory and applications of ultraviolet spectroscopy. New York: J. Wiley, 1962.

72. SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER F.X.; KIEMLE, D.J. Spectrometric identification of organic compounds. New York: J. Wiley, 2005.
73. BERTH, G.; DAUTZENBERG, H.; CHRISTENSEN, B.E.; HARDING, S.E.; ROTHER, G.; SMIDSRØD, O. Static light scattering studies on xanthan in aqueous solutions. *Macromolecules*, 1996, 29, 3491-3498.
74. BELLETTINI, I.C. Complexos supramoleculares formados por um polieletrólito e surfactantes. 2009. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
75. McMURRY, J. Química orgânica. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
76. BRUCE, P.Y. Química orgânica. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.
77. YIN, D.; YANG, W.; GE, Z.; YUAN, Y. A fluorescence study of sodium hyaluronate/surfactant interactions in aqueous media. *Carbohydrate Research*, 2005, 340, 1201-1206.
78. VILLETTI, M.A.; YDENS, I.; SOLDI, V.; BORSALI, R. Amphiphilic xanthan: synthesis and hydrodynamic properties in the dilute regime. Book of Abstracts of the 2nd French-Brazilian Meeting on Polymers, 2008, Florianópolis.
79. DUVAL, C.; LE CERF, D.; PICTON, L.; MULLER, G. Aggregation of amphiphilic pullulan derivatives evidenced by on-line flow field flow fractionation/multi-angle laser light scattering. *Journal of Chromatography B*, 2001, 753, 115-122.
80. RISICA, D.; BARBETTA, A.; VISCHETTI, L.; CAMETTI, C.; DENTINI, M. Rheological properties of guar and its methyl, hydroxypropyl and hydroxypropyl-methyl derivatives in semidilute and concentrated aqueous solutions. *Polymer*, 2010, 51, 1972-1982.
81. PEREZ, A.A.; CARRARA, C.R.; SÁNCHEZ, C.C.; PATINO, J.M.R.; SANTIAGO, L.G. Interactions between milk whey

- protein and polysaccharide in solution. Food Chemistry, 2009, 116, 104-113.
82. MORISHIMA, Y.; MIZUSAKI, M.; YOSHIDA, K.; DUBIN, P.L. Interactions of micelles with fluorescence-labeled polyelectrolytes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 147, 149-159.
 83. TRINGALI, A.E.; KIM, S.K.; BRENNER, H.C. ODMR and fluorescence studies of pyrene solubilized in anionic and cationic micelles. Journal of Luminescence, 1999, 81, 85-100.
 84. BELLETTINI, I.C. Caracterização de complexos supramoleculares entre um polícatión e surfactantes em soluções aquosas diluídas. 2008. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Curso de Química, Florianópolis.
 85. KATOU, H.; HOSHINO, M.; KAMIKUBO, H.; BATT, C.A. Native-like β -Hairpin retained in the cold-denatured state of bovine β -Lactoglobulin. Journal of Biological Macromolecules, 2001, 310, 471-484.
 86. GEBHARDT, K.E.; AHN, S.; VENKATACHALAM, G.; SAVIN, D.A. Rod-sphere transition in polybutadiene-poly(L-lysine) block copolymer assemblies. Langmuir, 2007, 23, 2851-2856.
 87. KLEIN, M.; ASERIN, A.; ISHAI, P.B.; GARTI, N. Interactions between whey protein isolate and gum Arabic. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010, 79, 377-383.
 88. MOUNSEY, J.S.; O'KENNEDY, B.T.; FENELON, M.A.; BRODKORB, A. The effect of heating on β -lactoglobulin-chitosan mixtures as influenced by pH and ionic strength. Food Hydrocolloids, 2008, 22, 65-73.
 89. DUCCEL, V.; RICHARD, J.; SAULNIER, P.; POPINEAU, Y.; BOURY, F. Evidence and characterization of complex coacervates containing plant proteins: application to the

microencapsulation of oil droplets. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2004, 232, 239-247.

90. HOLAPPA, S.; ANDERSSON, T.; KANTONEN, L.; PLATTNER, P.; TENHU, H. Soluble polyelectrolyte complexes composed of poly(ethylene oxide)-*block*-poly(sodium methacrylate) and poly(methacryloyloxyethyl trimethylammonium chloride). Polymer, 2003, 44, 7907-7916.
91. SOTIROPOULOU, M.; CINCU, C.; BOKIAS, G.; STAIKOS, G. Water-soluble polyelectrolyte complexes formed by poly(diallyldimethylammonium chloride) and poly(sodium acrylate-*co*-sodium 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulphonate)-*graft*-poly (N,N-dimethylacrylamide) copolymers. Polymer, 2004, 45, 1563-1568.
92. SOVILJ, V.J.; PETROVIC, L.B. Influence of hydroxypropylmethyl cellulose-sodium dodecylsulfate interaction on the solution conductivity and viscosity and emulsion stability. Carbohydrate Polymers, 2006, 64, 41-49.